Ueber N-Methylolbenzamid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

Sektion II

der

Kgl. Bayer. Ludwigs-Maximilians-Universität München

vorgelegt

im November 1904

von

Bruno Szelinski

aus München.

München, 1904.

K. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Einhorn, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552302_0080

Inhaltsübersicht.

Seite

Theoretischer Teil 7

Experimenteller Teil 62

I. Darstellung von Methylolbenzamid.

II. Methylolbenzamid und Phenole.

Hydrochinon.

Brenzkatechin.

Guajacol.

Acetylierung des Guajacolderivats.

Pyrogallol.

Thymol.

β-Naphtol.

p-Nitrophenol.

Spaltung des p-Nitrophenolkondensationsprodukts.

p-Nitrophenol und „Chlormethylalkohol".

m-Nitro-o-oxybenzylchlorid und Ammoniak.

m-Nitro-o-oxybenzylchlorid und Diäthylamin.

Reduktion des m-Nitro-o-oxy-N-diäthylbenzylamins.

m-Nitro-o-oxybenzylchlorid und Monoäthylanilin.

Reduktion des Condensationsprodukt von p-Nitrophenol und Methylolbenzamid.

Spaltung des m-Amido-o-oxy-N-benzoylbenzylamins.

Reduktion des m-Nitro-o-oxybenzylamins.

o-Nitrophenol und Methylolbenzamid.

Reduktion des Condensationsprodukts.

Spaltung desselben.

Reduktion des m-Nitro-p-oxybenzylamins.

Spaltung des m-Amido-p-oxy-N-benzoylbenzylamins.

III. Methylolbenzamid und Basen.

Diäthylamin.

Piperidin.

Antipyrin.

Antipyrin, Formaldehyd und Piperidin.

IV. Methylolbenzamid und Benzoësäure.

V. Methylolbenzamid und Chloracetamid.
Piperidylacetamid.
N-benzoylpiperidylacetamid.

VI. Oxydation von Methylolbenzamid zu Formylbenzamid.
Formylbenzamid und Phenylhydrazin.
(2,5-Diphenyltriazol.)

VII. N-monoäthylbenzamid und Formaldehyd.
Methylenbispiperidinpikrat.

Theoretischer Teil.

Von den einfachsten Kohlenstoffverbindungen kommt ohne Zweifel dem Formaldehyd die grösste Bedeutung in Hinsicht auf Reaktionsfähigkeit zu. In den meisten grossen Klassen von organischen Verbindungen konnte man ihn infolge seiner Tendenz, sein Sauerstoffatom aufzurichten oder dasselbe mit zwei Wasserstoffatomen anderer Körper als Wasser austreten zu lassen, mit grossem Erfolg zur Synthese verwenden. Besonders hat seine Anwendung zugenommen, als es Loew[1]) gelang, konzentrierte Formaldehydlösungen in einer für die fabrikatorische Darstellung geeigneten Weise zu bereiten.

In der Folge führte nun Tollens[2]) mittels Formaldehyd wichtige Synthesen in der Gruppe der Kohlehydrate aus, so die Kondensation mit Acetaldehyd zu Pentaerythrit $C(CH_2OH)_4$, nachdem es schon 1861 Butlerow durch Kondensation mehrerer Moleküle Formaldehyd mittels Kalkhydrat geglückt war, einen den Zuckern nahestehenden Körper darzustellen, den er „Methylenitan" nannte und Loew[3]) mit denselben Materialien, jedoch in der Kälte, in ähnlicher Weise einen Körper von der Formel $C_6H_{12}O_6$, die Formose, erhalten hatte, welche nach E. Fischer[4]) aus einem Gemenge mehrerer Zuckerarten, darunter auch α-Acrose, bestand. Später konnte E. Fischer[5])

[1]) J. pr. Ch. 1886, 33, 321; vgl. auch Tollens, Ber. 19, 2133 (1886).
[2]) Ann. 276, 82 (1893).
[3]) loc. cit.
[4]) Ber. 21. 989 (1887); vgl. auch Wehmer und Tollens. Ann. 243. 336.
[5]) Ber. 22. 360 (1888).

auch α-Acrose aus Formaldehydlösung mittels Kalkhydrat darstellen.

Auch mit fertigen Zuckern selbst reagiert nach den Untersuchungen Lobry de Bruyns[1]) Formaldehyd noch. Indem er auf diese Formaldehyd bezw. Trioxymethylen einwirken liess, erhielt er Glucoside des von Tollens angenommenen Methylenglycols $CH_2{}^{-OH}_{-OH}$, so z. B. das Formalmethylenfruktosid aus Fruktose, und das Formalmethylenxylosid aus Xylose, Körper, welche weder eine Keton- noch Hydroxylgruppe mehr enthalten.

Die Anwendung des Formaldehyds zum Aufbau von Oxysäuren und Aminosäuren ist durch die Addition desselben an Blausäure, d. h. die Cyanhydrinreaktion, Henry[2]) gelungen. Das so entstehende Glycolsäurenitril $CN—CH_2OH$ lässt sich nämlich leicht zu Glycolsäure verseifen, oder nach den Versuchen von Eschweiler[3]) mit Ammoniak in Reaktion bringen und das nun erhaltene Aminoacetonitril zu Glycocoll verseifen:

$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CN \rightarrow NH_2 \cdot CH_2 COOH.$$

Zu eben diesem Körper kommt man leicht, wie Curtius und Jay[4]) nachgewiesen haben, wenn man Formaldehyd auf Cyanammonium nachfolgender Gleichung:

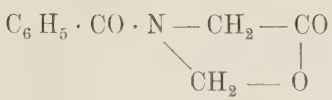
$$CN — NH_4 + 2H \cdot CHO = CH_2 : N — CH_2 \cdot CN + 2H_2O$$

einwirken lässt und das gebildete Methylenamidoacetonitril mit alkoholischer Salzsäure verseift, wobei in diesem Falle der salzsaure Aminosäureester resultiert.

Mit aliphatischen Aminosäuren selbst tritt Formaldehyd ebenfalls in Reaktion, z. B. mit Hippursäure[5]) aus welcher dabei Methylenhippursäure, wahrscheinlich von folgender Zusammensetzung:

---

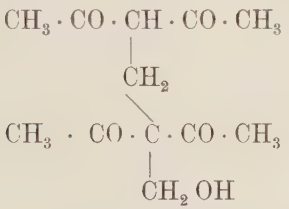
[1]) C. 1903 II. 108.
[2]) Bl. 4. 402.
[3]) Ann. 276. 236 (1893).
[4]) Ber. 27. 59 (1894).
[5]) D. R. P. 148669. C. 04 I. 412.



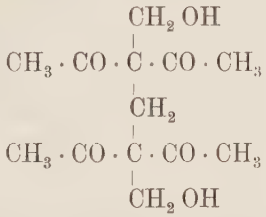
entsteht.

In gewissen Fällen lagert sich Formaldehyd an Kohlenstoffverbindungen ohne Wasserabspaltung an. Tollens hat die sich hierbei bildende $-CH_2OH$-Gruppe mit „Methylol“ bezeichnet. So hat in der aliphatischen Reihe Knoevenagel[1]) aus Methylenbisacetylaceton und Formaldehyd Methylolmethylenbisacetylaceton (I) und Dimethylolmethylenbisacetylaceton (II) dargestellt:

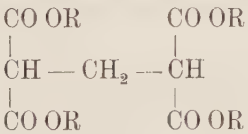
I.



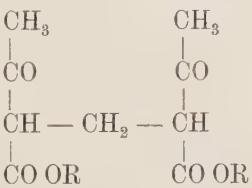
II.



Etwas anders verhält sich nach Knoevenagel[2]) Formaldehyd gegen Verbindungen, welche wohl Methylengruppen, jedoch kein Methin —CH— enthalten, z. B. gegen Malonester und Acetessigester. Er kondensiert sich mit zwei Molekülen des Esters unter Bildung von Methylendimalonester:



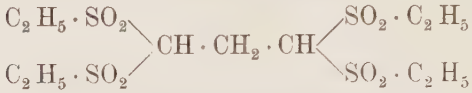
und Methylendiacetessigester:



[1]) Ber. 36. 2142 (1903).

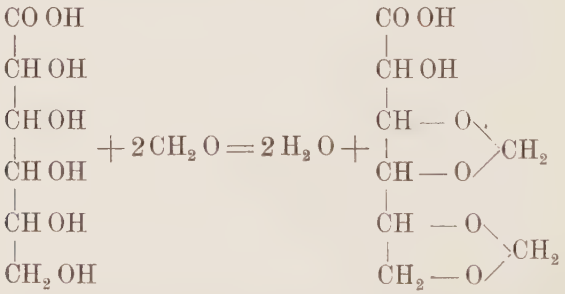
[2]) Ber. 26 1087 (1893) und 27. 2346 (1894).

Ähnlich reagiert der Aldehyd auch mit Methylengruppen der Disulfone. So beschreibt Kötz[1]) Verbindungen, welche er aus Methylendiäthylsulfon $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ mit Formaldehyd erhielt. Hier schlägt ebenfalls der Aldehyd eine Methylenbrücke zwischen zwei Molekülen des Sulfons:



Tetraäthyltetrasulfon.

Wie in der Zuckergruppe auf die obengenannte Weise Lobry de Bruyn mit Formaldehyd Methylenverbindungen erhielt, so kam auch Tollens[2]) bei der Einwirkung desselben auf Oxysäuren zu analogen Methylenkörpern, z. B. Dimethylengluconsäure aus Formaldehyd und Gluconsäure:

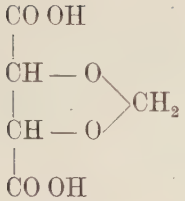


Dimethylengluconsäure, und bei anderen Oxysäuren zu analogen Methylenverbindungen. Gleiche Ergebnisse lieferten die weiteren Arbeiten von Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein[3]) mit Oxysäuren, welche nur ein oder zwei Alkoholhydroxyle enthalten. Es tritt hierbei häufig die Carboxylgruppe mit in Reaktion, z. B. entstehen aus Weinsäure:

[1]) Ber. 33. 1120 (1900).

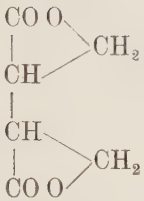
[2]) Ann. 292. 31—50 (1896) und 299. 335 (1898).

[3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 21. 374 (1902) und 20. 331 (1901); C. 1903 I. 137.



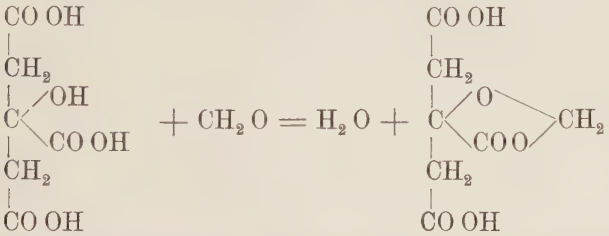
Monoformalweinsäure.

und



Diformalweinsäure.

Äpfelsäure, Milchsäure und Citronensäure gehen eine ähnliche Reaktion mit Formaldehyd ein, die letztere liefert hierbei Anhydromethylencitronensäure [1]):



Anhydromethylencitronensäure, deren neutrales Natronsalz neuerdings als Harnsäure lösendes Mittel unter dem Namen Citarin empfohlen worden ist. [2])

Von gleicher Wichtigkeit hat sich die Verwendung des Formaldehyds zu Synthesen in der aromatischen Reihe erwiesen, zumal für den Aufbau von Oxyalkoholen und Derivaten des Diphenylmethans.

Die Darstellung von aromatischen Oxyalkoholen hatte bisher durch Reduktion der entsprechenden Aldehyde, Säuren oder Säureamide [3]) stattfinden müssen. Es haben nun

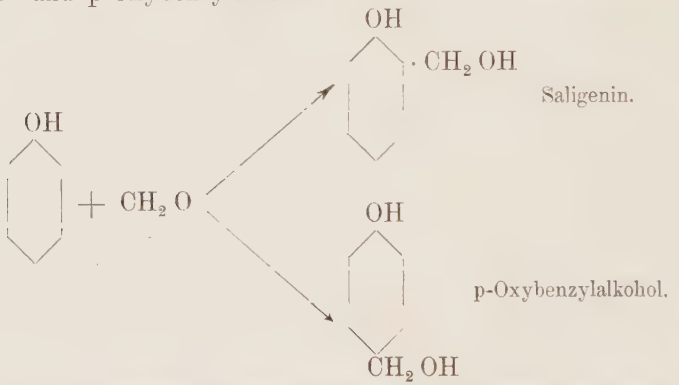
---

[1]) Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. Schering). D. R. P. 129255 C. 1902 I. 738. (Dargestellt aus Citronensäure und Trioxymethylen.)

[2]) Farbenfabriken Bayer u. Co., Elberfeld. C. 1904 I. 1379. (Die Säure wurde dargestellt aus Citronensäure und Chlormethylalkohol $Cl \cdot CH_2OH$ bezw. Formaldehyd und Salzsäure.)

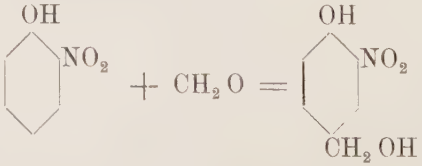
[3]) Die Reduktion von Säureamiden ist zuerst von Guareschi (Ber. 7. 1462) 1874 mit Erfolg vorgenommen worden. Er erhielt so z. B. aus Salicylamid mittels Natriumamalgam in saurer Lösung Saligenin. Vgl. auch Hutchinson (Ber. 24. 173) (1891), Marx (Ann. 263. 249) (1891) und Guareschi (C. 04 II. 883).

Lederer[1]) und etwa zur gleichen Zeit Manasse[2]) gezeigt, dass man aus Phenolen durch Anlagerung von CH_2O in alkalischer Lösung Phenolalkohole gewinnen kann, was in saurer Lösung infolge der Veränderlichkeit dieser Alkohole nicht gelingt. Man erhält so z. B. aus Phenol und Formaldehyd ein Gemenge von o- und p-Oxybenzylalkohol:



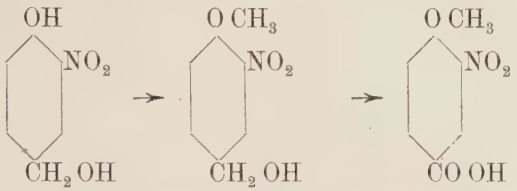
und aus höheren Phenolen und CH_2O entsprechende Benzylalkohole, von denen auf diesem Wege eine grosse Anzahl aufgebaut worden ist.

Auch negativ substituierte Phenole wurden der Kondensation mit Formaldehyd unterworfen und zwar gelang es Störmer und Behn,[3]) aus o-Nitrophenol in saurer Lösung den gesuchten Nitrooxybenzylalkohol zu erhalten, welcher gegen Salzsäure (infolge der Wirkung der Nitrogruppe) weitaus weniger empfindlich ist, als die einfachen Phenolalkohole. Die genannten Autoren stellten auf diesem Wege den Benzylalkohol des o-Nitrophenols dar, wobei die Carbinolgruppe $-CH_2OH$ in para-Stellung zum Hydroxyl trat:

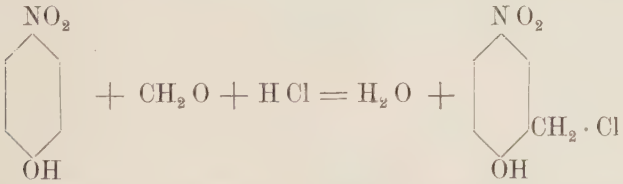


[1]) J. pr. Ch. 50. 223 (1894).
[2]) Ber. 27. 2409 (1894) und 35. 3844 (1902).
[3]) Ber. 34. 2455 (1901).

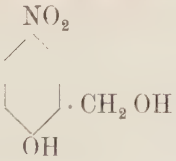
Der Nachweis dieser Konstitution wurde von den Genannten dadurch geführt, dass sie den Alkohol methylierten und dann mit Permanganat in die bereits bekannte m-Nitroanissäure überführten:



Eichengrün[1]) kondensierte in ähnlicher Weise p-Nitrophenol und Formaldehyd mit konzentrierter Salzsäure, wobei in erster Linie m-Nitro-o-oxybenzylchlorid entstand:

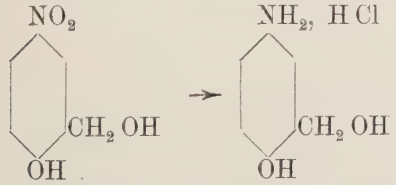


das beim Kochen mit Wasser m-Nitro-o-oxybenzylalkohol



lieferte.

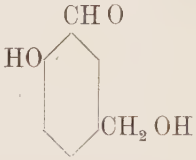
Das Reduktionsprodukt dieses Alkohols stellt als Chlorhydrat den im Handel befindlichen photographischen Entwickler Edinol dar:

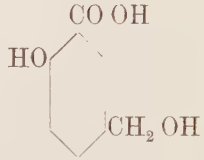


m-Amidosaligeninchlorhydrat.

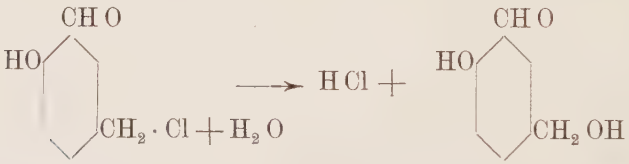
[1]) Verhandlungen d. Vers. deutsch. Naturforscher u. Ärzte 1901 II. 140; C. 1902. II. 844.

Es gelang Eichengrün auch, andere negativ substituierte Phenole der Kondensation mit Formaldehyd zu unterwerfen, so den Salicylaldehyd und die Salicylsäure; er erhielt so den m-Aldehydo-p-oxybenzylalkohol (I) und die p-Oxymethylsalicylsäure (II)

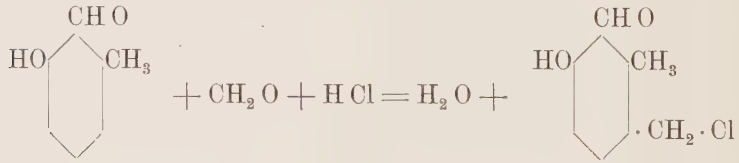
I. 

II. 

Diesen Eintritt des Moleküls des Formaldehyds in den Phenolkern in stark salzsaurer Lösung führt Eichengrün auf die intermediäre Bildung eines Chlormethylderivates zurück, welches dann leicht in Salzsäure und den entsprechenden Benzylalkohol zerfalle, z. B.



Auch Störmer und Behn hatten in der bereits angeführten Abhandlung die Darstellung von Benzylalkoholen des o-Chlorphenols, des Salicylaldehyds und ähnlicher Verbindungen erwähnt, wobei sie des öfteren als Zwischenprodukte die entsprechenden Benzylchloride erhielten, z. B.

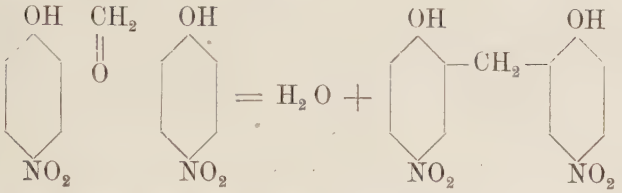


o-Homosalicylaldehyd,

aus welchen durch hydrolytische Spaltung (Kochen mit Wasser) die Benzylalkohole leicht zu gewinnen waren.

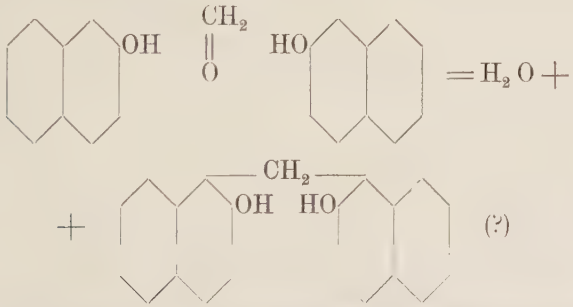
In einer anderen Weise noch kann Formaldehyd mit Phenolen in Reaktion gebracht werden. Löst man nämlich beide in konzentrierter Schwefelsäure, so entstehen Derivate

des Diphenylmethans, aus Formaldehyd und p-Nitrophenol z. B. ein Dinitrodioxydiphenylmethan:

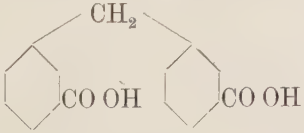


(wobei das Formaldehydmolekül in Orthostellung zum Hydroxyl eingreift).

Derartige Einwirkungsprodukte sind laut einer Patentschrift[1]) von den Nitrophenolen und deren Äthern dargestellt worden und auch Wolf[2]) hat aus β-Naphtol und CH_2O mit Salzsäure Dioxy-β-dinaphtylmethan (von nicht ganz sicherer Konstitution) erhalten:



Dass aromatische Carbonsäuren wie Benzoësäure sich ebenso mit Formaldehyd zu einem Diphenylmethanderivat vereinigen lassen, zeigen die Arbeiten von Schöpff,[3]) der auf diesem Wege die Diphenylmethan-m-dicarbonsäure

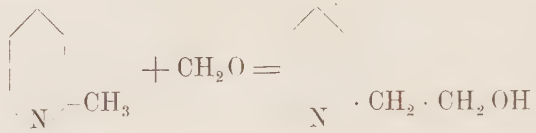


gewonnen hat.

[1]) D. R. P. 72490 und 73951; Ber. 27. R. 226 und 481 (1894).
[2]) Ber. 26. 84 (1893).
[3]) Ber. 27. 2324.

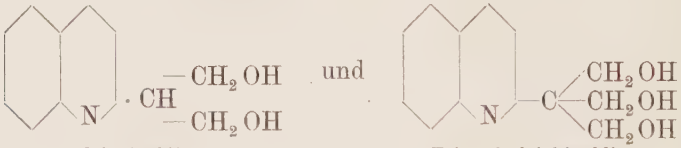
Sehr gross ist die Zahl der Einwirkungsprodukte von Formaldehyd an Pyridin- und Chinolinderivate, welche eine Seitenkette, z. B. eine Methylgruppe enthalten.

Es resultieren hierbei Körper, welche zugleich Alkohole und Amine sind und von Ladenburg[1]) als Alkine bezeichnet wurden, z. B.:



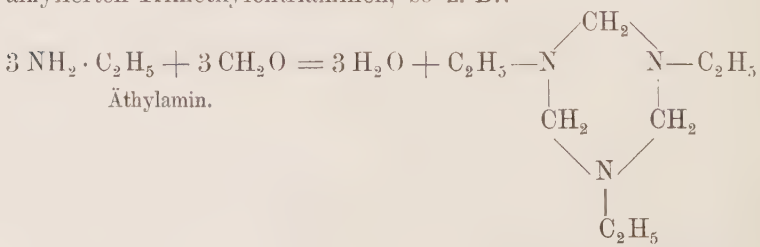
Picolin Picolylalkin

Solche Alkine haben Lipp,[2]) dann Koenigs und seine Mitarbeiter in grosser Zahl dargestellt, besonders auch Kondensationsprodukte mit mehr als einem Molekül Formaldehyd, nach Art folgender Chinaldinderivate:



Dimethylolchinaldin und Trimethylolchinaldin

Sehr interessant ist nun die Art, wie Formaldehyd mit Basen, welche am Stickstoff noch Wasserstoff enthalten, in Reaktion tritt. Während er sich mit Ammoniak in wahrscheinlich recht komplizierter Weise zu Hexamethylentetramin vereinigt, binden ihn primäre aliphatische Basen unter Bildung von alkylierten Trimethylentriaminen, so z. B.:

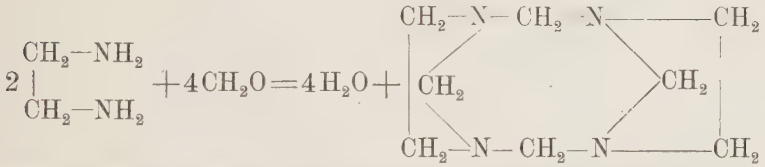


Äthylamin. Triäthyltrimethylentriamin.

[1]) Ber. 14. 1876 und 2406 (1881). Ber. 22. 2583 (1889). Ann. 301. 124 (1898). [2]) Ann. 294. 137 (1897).

eine Reaktion, welche zuerst von Henry[1]) dann von Cambier und Brochet[2]) aufgeklärt worden ist.

Die Einwirkung von Formaldehyd auf primäre aliphatische Diaminbasen haben Bischoff und Reinfeld[3]) mit gutem Erfolg untersucht. Sie erhielten aus Äthylendiamin und CH_2O ein cyclisches Derivat des Tetramethylentetramins:

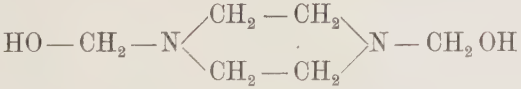


während Pentamethylendiamin (Cadaverin) einen komplizierteren Ringkörper von ähnlichem Typus ergab.

Sekundäre aliphatische Basen ihrerseits vereinigen sich mit Formaldehyd nach Henry's Untersuchungen[4]) unter gewissen Vorsichtsmassregeln zu echten Methylolverbindungen vom Typus $R_2 = N - CH_2OH$, so z. B.:

Methyloldiäthylamin. Methylolpiperidin.

Auch Piperazin liefert nach den Angaben von Herz[5]) beim Erhitzen mit überschüssigem Formaldehyd ein Additionsprodukt, welches ohne Zweifel eine Dimethylolverbindung von der Konstitution:



darstellt.

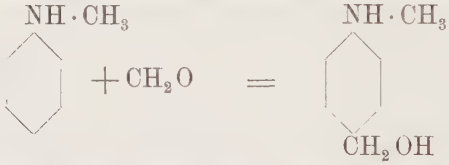
Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von Formaldehyd auf aromatische Basen. Es ist hierbei die

[1]) Bull. Acad. roy. de Belg. [3] 13. 157 und [3] XXIX. 355.
[2]) Compt. rend. 120. 449 (1895).
[3]) Ber. 36. 35 (1903).
[4]) Bull. soc. chim. 13. 158.
[5]) Ber. 30. 1586 (1897).

Möglichkeit gegeben, dass der Aldehyd mit Wasserstoffatomen der Stickstoffgruppe oder des Benzolkerns reagiere, dass sich also, bei primären Basen, Verbindungen vom Typus $R-NH-CH_2OH$, dann $R-N=CH_2$, $R-NH-CH_2-NH-R$, oder anderseits $C_6H_4\begin{matrix}-NH_2\\-CH_2OH\end{matrix}$, also Amidobenzylalkohole, bilden könnten.

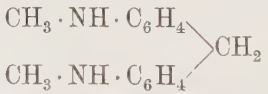
Letzteres ist bei den primären Basen nicht beobachtet worden. Die Einwirkung von CH_2O auf Anilin ergibt vielmehr nach Tollens[1]) nur N-Substitutionsprudukte, nämlich Anhydroformaldehydanilin $(C_6H_5-N=CH_2)_3$, daneben dessen einfaches Isomeres, das Methylenanilin $C_6H_5-N=CH_2$ und Methylendiphenyldiamin von der Formel $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$.

Die sekundären aromatischen Amine liefern dagegen einerseits leicht kernsubstituierte Derivate, wie Friedländer[2]) durch die Kondensation von N-monomethylanilin mit Formaldehyd zu p-Methylamidobenzylalkohol nachgewiesen hat:



In anderen Fällen erhält man nach Goldschmidt[3]) auch die Anhydroverbindung des obigen Körpers:

Auch Diphenylmethane vom Typus



[1]) Ber. 17. 657 (1884), 18. 3309 (1885); vgl. auch Pratesi Gaz. chim. ital. 14. 351.

[2]) Wiener Mon. 23. 987 (1902).

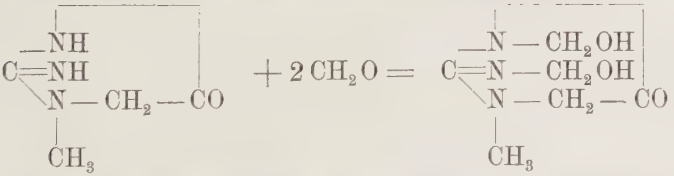
[3]) Chem. Zt. 24. 284 (1900).

sind aus sekundären aromatischen Aminen und Formaldehyd erhalten worden (Friedländer).[1])

Während also sekundäre Phenylamine Formaldehyd nicht am Stickstoffatom anlagern, verhalten sich andere Verbindungen, welche ebenfalls die sekundäre NH-Gruppe enthalten, nämlich gewisse Säureimide eher wie die sekundären Basen der Fettreihe, welche, wie oben berichtet, N-Methylolverbindungen von Typus

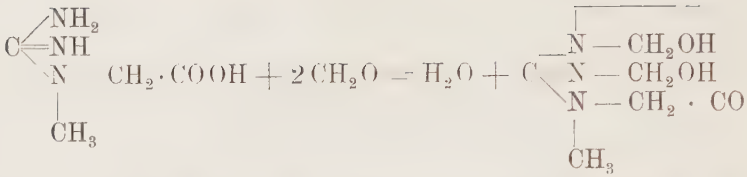
bilden. Es haben nämlich Weber und Tollens[2]) gefunden, dass Harnsäure zwei oder vier Moleküle Formaldehyd addiert, welche offenbar als Methylolgruppen an den Imidostickstoff getreten sind:

In ganz ähnlicher Weise hat auch Jaffe[3]) aus Kreatinin und Formaldehyd ein Dioxymethylenkreatinin erhalten:

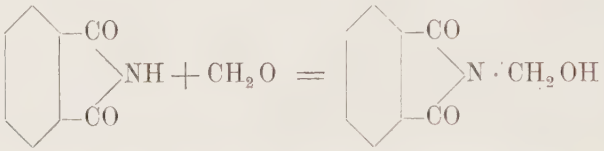


welches auch beim Erhitzen von Kreatin mit Formaldehydlösung unter gleichzeitiger intramolekularer Wasserabspaltung entstand:

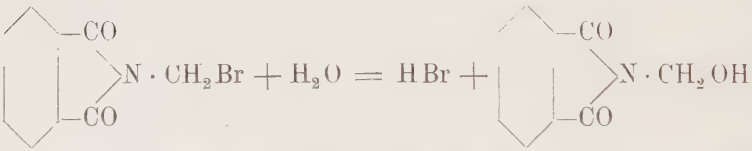
[1]) Mon. 19. 632 (1898).
[2]) Ann. 299. 340 (1898).
[3]) Ber. 35. 2896 (1902).



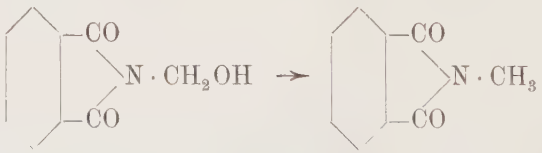
Die Kondensation des Formaldehyds mit Säureimiden der aromatischen Reihe hat zuerst Sachs[1]) mit Erfolg studiert und zwar erhielt er vom Phtalimid ausgehend das Oxymethylphtalimid:



Denselben Körper hatte er schon früher aus Brommethylphtalimid durch Kochen mit Wasser erhalten:



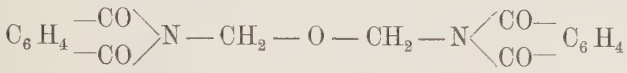
Es ist sonach das Oxymethylphtalimid kein lockeres Additionsprodukt von Formaldehyd an Phtalimid, sondern eine Methylolverbindung desselben, was Sachs[2]) noch weiter durch die Reduktion des Oxymethylkörpers zu Methylphtalimid nachweisen konnte:



Auch die Acetylverbindung konnte er gewinnen, was immerhin eine gewisse Beständigkeit des Oxymethylkörpers voraussetzt. Das Anhydrid des Oxymethylphtalimids entstand

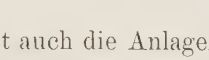
[1]) Ber. 31. 3230 (1898).
[2]) Ber. 31. 1225 (1898).

beim kurzen Erwärmen desselben mit Phosphoroxychlorid, wobei leicht Wasserabspaltung zwischen zwei Molekülen unter Bildung von Diphtalimidodimethyläther



eintrat.

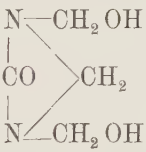
An dieser Stelle ist auch die Anlagerung von Formaldehyd an Benzoylsulfinid



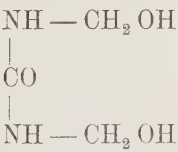
zu erwähnen, wodurch Maselli[1]) ein dem Oxymethylphtalimid analoges Oxymethylbenzoylsulfinid

erhielt.

Von aliphatischen Säureamiden ist, soweit mir bekannt, bis jetzt nur die Reaktion von Harnstoff, Urethan und Acetamid auf Formaldehyd in der Litteratur beschrieben. Goldschmidt[2]) erhielt aus Harnstoff und Formaldehyd mit sauren Kondensationsmitteln eine Dimethylolverbindung des Methylenharnstoffs:



in alkalischer Lösung dagegen Dimethylolharnstoff von der Formel



Nachdem schon Bischoff und Reinfeld[3]) Formaldehyd auf Urethan hatten einwirken lassen, jedoch ohne sicheren

[1]) C. 1900 II. 629. Gaz. chim. ital. 30. II. 31.

[2]) Friedländer, Fortschr. d. Teerfabr. V. 721.

[3]) Ber. 36. 39 (1903).

Erfolg, gelang es Conrad und Hock[1]) aus den genannten Verbindungen zwei Körper zu erhalten, welche sich als Methylenurethan (I) und Anhydroformaldehydurethan (II)

$$\text{I.}\quad CH_2\begin{cases} NH \cdot CO \cdot OC_2H_5 \\ NH \cdot CO \cdot OC_2H_5 \end{cases} \qquad \text{II.}\quad (CH_2 = N - CO \cdot OC_2H_5)_2$$

letzteres wahrscheinlich von der Ringformel:

$$C_2H_5O \cdot OC - N\begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases}N - CO \cdot OC_2H_5$$

erwiesen.[2])

Pulvermacher[3]) endlich hat aus Acetamid und CH_2O mit verdünnter Salzsäure in der Kälte ein Diacetylmethylendiamin

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot CO \cdot CH_3$$

erhalten.

Sehr wenig untersucht ist nun noch die Art und Weise, wie sich Formaldehyd gegen aromatische Säureamide verhält. Die hier einschlägigen Arbeiten sind die von Pulvermacher,[4]) welcher Formaldehyd und Salzsäure auf Benzamid einwirken liess und hierbei zur Methylenverbindung desselben, zum sogenannten Hipparaffin, oder Methylendibenzamid:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$$

gelangte.

Andere Formaldehydanlagerungsprodukte des Benzamids zu erhalten war bisher nicht gelungen, auch von höheren Aldehyden hatte man nur je eine Benzamidverbindung herstellen können, wie z. B. das Äthylidendibenzamid

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$$

aus Acetaldehyd und Benzamid.

---

[1]) Ber. 36. 2206 (1903).

[2]) Vgl. auch Bischoff u. Reinfeld loc. cit.

[3]) Ber. 25. 311 (1892).

[4]) loc. cit.

Es war deshalb nicht ohne weiteres anzunehmen, dass man das sich bei der Reaktion von Formaldehyd auf Benzamid wahrscheinlich primär bildende Formaldehydanlagerungsprodukt $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ isolieren könne, da dasselbe offenbar stets mit einem zweiten Molekül Benzamid zusammentretend Methylendibenzamid ergab:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH + H \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$$

In zweiter Linie schien auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich Benzamid bei der Kondensation mit Formaldehyd etwa zu einer Imidoverbindung umlagern könnte, entsprechend der Eigenschaft der Säureamide, besonders bei der Alkylierung in zwei strukturisomeren Formen:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 \text{ und } C_6H_5 \cdot \underset{\underset{NH}{\|}}{C} - OH$$

auftreten zu können, dass demnach bei der Behandlung von Benzamid mit CH_2O ein Derivat des letzteren Isomeren, nämlich

$$C_6H_5 - \underset{\underset{N - CH_2OH}{\|}}{C} - OH$$

entstehen könnte.

Diese Annahme wurde nun in beiden Teilen durch die Untersuchungen von Einhorn und Bischkopff[1]) widerlegt, welchen es gelang, eine N-Methylolverbindung des Benzamids durch Kondensation mit Formaldehyd, und zwar in alkalischer Lösung, herzustellen. Die Reaktion vollzieht sich in folgender Weise:

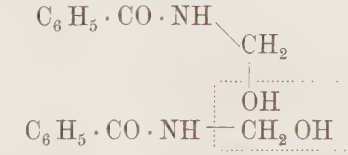
$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + CH_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$$

ohne dass hierbei Methylendibenzamid auftritt.

Arbeitet man jedoch in schwach schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung, so erhält man wohl auch Methylolbenzamid, jedoch nur bei ziemlich niederer Temperatur und guter Verteilung der Substanz. Daneben bildet sich stets eine grössere

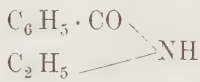
[1]) Privatmitteilung von Herrn Professor Einhorn.

Menge Hipparaffin. Aus letzterem Umstande erklären sich vielleicht auch die Resultate Pulvermachers, der, wie oben erwähnt, Methylendibenzamid erhielt, indem etwa entstandenes Methylolbenzamid bei Gegenwart von zu viel Säure und bei zu hoher Temperatur Formaldehyd und Wasser abspaltet und in Methylendibenzamid übergeht:



Einhorn und seine Mitarbeiter haben in der Folge auch auf andere aromatische Säureamide Formaldehyd in alkalischer (Na OH oder K_2CO_3 enthaltender) Lösung einwirken lassen und sind so zu den N-Methylolverbindungen des p-Toluylsäureamids, Salicylamids, p-Oxybenzamids, Guajacolacetamids gelangt; auch auf aliphatische Amide wurde die Reaktion ausgedehnt,[1]) so dass sie zu einer allgemeinen wurde.

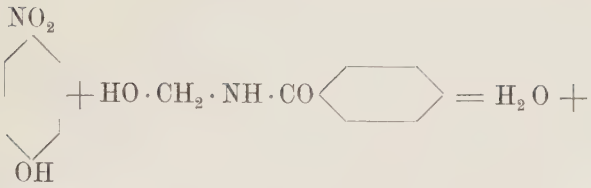
Auf Säurealkylamide jedoch, wie N-monoäthylbenzamid



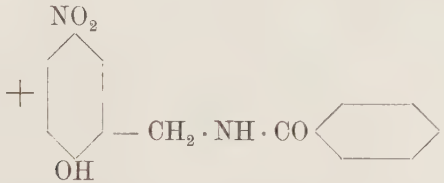
liess sie sich, wie meine Untersuchungen zeigten, nicht anwenden.

Einhorn und Bischkopff glaubten anfangs, im Methylolbenzamid ein lockeres Additionsprodukt von Benzamid und CH_2O in Händen zu haben, da dasselbe bei der Einwirkung von Bisulfitlösung, Anilin oder Ammoniak wieder Formaldehyd abspaltete, sich auch am Hydroxyl (mittels Benzoylchlorid) nicht acylieren liess, sondern Formaldehyd verlor. Diese Auffassung bestätigte sich nun nicht, es wurde von mir, wie ich später ausführen werde, einerseits durch die Oxydation von Methylolbenzamid zu Formylbenzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CHO$, andererseits durch die Kondensation des ersteren mit Phenolen zu echten Derivaten des Benzylamins, z. B.

[1]) Privatmitteilung von Herrn Professor Einhorn.



p-Nitrophenol



Nitrooxy-N-benzoylbenzylamin

nachgewiesen, dass das Kondensationsprodukt von Benzamid und Formaldehyd eine wirkliche Methylolverbindung von der Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ darstellt.

Es ist mir vielleicht gestattet, an dieser Stelle kurz auf die Rolle hinzuweisen, welche der Formaldehyd nach der Theorie von Baeyer's[1]) im Pflanzenkörper bezüglich des Aufbaues der Kohlehydrate spielt. Die Assimilation der Kohlensäure in den Chlorophyllkörpern findet danach durch Reduktion von CO_2 zu Formaldehyd statt, welcher sich weiterhin zu mehreren Molekülen kondensiert und in Zucker, sodann in Stärke übergeht. Hat ja doch Loew aus Formaldehyd und Kalkhydrat einen zuckerähnlichen Körper erhalten und E. Fischer auf demselben Wege α-Acrose darstellen können.

Es ist nun keineswegs geglückt, Formaldehyd in freier Form in grünen Pflanzen einwandsfrei nachzuweisen.[2]) Es hat sich vielmehr ergeben,[3]) dass selbst äusserst schwache Lösungen freien Formaldehyds auf dieselben eine starkgiftige Wirkung ausüben. Demnach bleibt also die Frage offen, ob und wie der durch die Assimilation der Kohlensäure entstandene Formaldehyd durch Einwirkung des Zellinhalts sofort

[1]) Ber. III. 68 (1870).
[2]) Reinke, Ber. 1881. 2144 u. a.
[3]) Bokorny, Ch. Zt. 1903. 525.

bei seinem Entstehen kondensiert und so unschädlich gemacht werden kann. Dass dies geschieht, ist bei seiner grossen Reaktionsfähigkeit einerseits, andererseits in Hinsicht auf die energische Tätigkeit des lebenden Protoplasmas wohl nicht zu verneinen.

Da nun, wie bekannt ist, der Zellinhalt der grünen Pflanze alkalische Reaktion zeigt, scheint es mir nicht unmöglich, dass Formaldehyd an Säureamide, die im Chlorophyllkörper enthalten sind, z. B. Asparagin,[1]) vielleicht auch Formamid, unter Bildung von Methylolverbindungen angelagert wird: $CHO — NH_2 + CH_2O = CHO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Einhorn hat in der Tat eine Methylolverbindung des Formamids von dieser Konstitution darstellen können, welche sich als völlig ungiftig erwies.[2]) So im Pflanzenkörper aufgebaute Methylolsäureamide könnten ihrerseits durch weitere Reaktion mit Formaldehyd in Kohlehydrate, z. B. Inosit[3]) oder Dextrose,[4]) oder analog den Ansichten von Loew[5]) durch Zutritt von Schwefel in Eiweisskörper übergehen. Doch wäre diese Ansicht noch durch experimentelle Untersuchungen zu bestätigen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war nun, das aus Benzamid und Formaldehyd von Einhorn und Bischkopff dargestellte N-Methylolbenzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$ genauer zu untersuchen und sein Verhalten gegen andere Verbindungen zu prüfen.

Es ergab sich nun zunächst die Frage, ob ausser diesem Monomethylolbenzamid nicht noch andere Kondensationsprodukte von CH_2O und Benzamid dargestellt werden könnten. Die letztgenannten Autoren hatten in dieser Hinsicht Erfolg gehabt,[6]) indem sie, gelegentlich eines Versuches, das Mono-

[1]) Vgl. Euler, Ber. 37. 3413 (1904).
[2]) Privatmitteilung von Herrn Professor Einhorn.
[3]) Posternak, Compt. rend. 137. 439; C. 1903 II. 797.
[4]) Böhm, Botan. Ztg. 1883. 33.
[5]) J. pr. Ch. 33. 349 (1886).
[6]) Privatmitteilung von Herrn Professor Einhorn.

methylolbenzamid zu benzoylieren, auf dieses Benzoylchlorid und Alkali einwirken liessen. Es resultierte hierbei Methylolmethylendibenzamid nach folgender Reaktion:

$$2\,C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2OH = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot N-CH_2OH \\ \diagdown\!\diagup CH_2 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot NH \end{matrix}$$

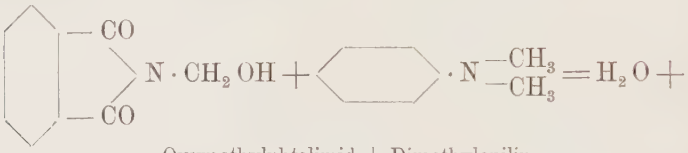
Die Reaktion war in einer Zwischenphase stehen geblieben, indem nicht wie bei der Bildung von Methylendibenzamid Formaldehyd und Wasser, sondern nur letzteres abgespalten worden war.

Ich lenkte nun meine Aufmerksamkeit den Versuchen zu, neben Monomethylolbenzamid auch die Dimethylolverbidung $C_6H_5\cdot CO\cdot N=(CH_2OH)_2$ zu erhalten. Ein sicheres Resultat konnte jedoch hierbei nicht erzielt werden. Aus Benzamid, überschüssigem Formaldehyd und verdünnter Schwefelsäure erhielt ich nur ein Öl, welches leicht CH_2O abspaltete und in Äther löslich war, beim Stehenlassen aber in Monomethylolbenzamid überging, das in Äther schwer löslich ist. Diese Eigenschaften rechtfertigen vielleicht die Annahme, dass das Öl aus Dimethylolbenzamid bestand, wenn dieses auch nicht rein erhalten werden konnte. Auch Versuche, die ich anstellte, um aus fertigem Monomethylolbenzamid und Formaldehyd die Dimethylolverbindung zu bereiten, misslangen. Es bildete sich hierbei in guter Ausbeute (in verdünnt schwefelsaurer Lösung) das oben erwähnte Methylolmethylendibenzamid:

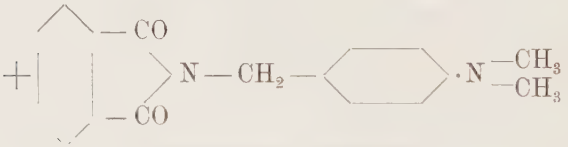
$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\boxed{OH} \\ \\ C_6H_5\cdot CO\cdot N\boxed{H}\cdot CH_2OH \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot NH \\ \diagdown\!\diagup CH_2 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot N-CH_2OH \end{matrix}$$

Um nun die Reaktionsfähigkeit des Hydroxyls im Methylolbenzamid zu prüfen, versuchte ich, es mit verschiedenen Körpern in Reaktion zu bringen. Es hatte nämlich schon

Tscherniac[1]) das bereits erwähnte Oxymethylphtalimid der Kondensation mit Phenolen und anderen aromatischen Verbindungen unterworfen und war so zu Phtalylderivaten des Benzylamins gelangt, z. B.

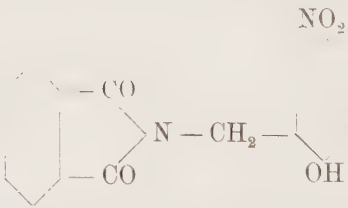


Oxymethylphtalimid + Dimethylanilin

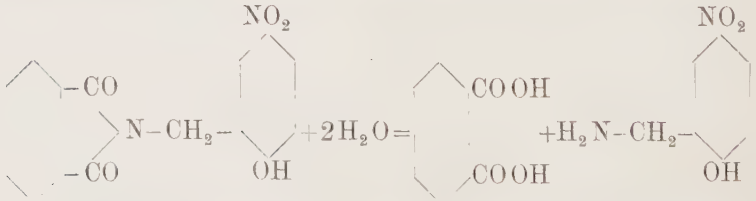


Dimethylamidobenzylphtalimid

Mit p-Nitrophenol erhielt er ein einheitliches Kondensationsprodukt:

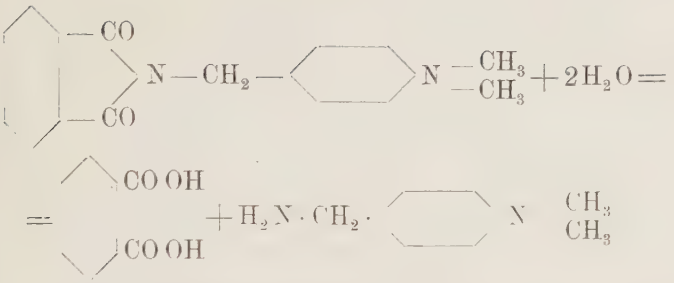


Nitrooxybenzylphtalimid, welches, mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, in Phtalsäure und m-Nitro-o-oxybenzylamin zerfiel:



Das oben erwähnte Dimethylamidobenzylphtalimid lieferte bei dieser Spaltung p-Dimethylamidobenzylamin:

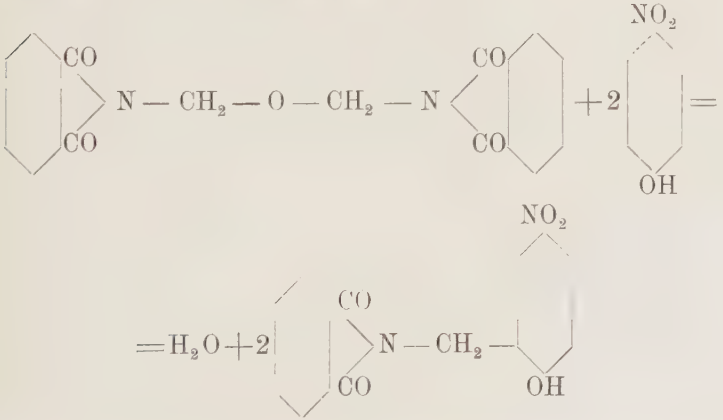
[1]) D. R. P. 134979. C. 1902 II. 1084.



Die genannten Kondensationen liessen sich nach Tscherniac[1]) ebensogut mit dem Anhydrid des Oxymethylphtalimids, dem von Sachs[2]) dargestellten Diphtalimidodimethyläther

$$C_6H_4\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}>N-CH_2-O-CH_2-N<\begin{matrix}CO-\\CO-\end{matrix}C_6H_4$$

ausführen, z. B. mit p-Nitrophenol:



wobei wie mit Oxymethylphtalimid Nitrooxybenzylphtalimid resultierte.

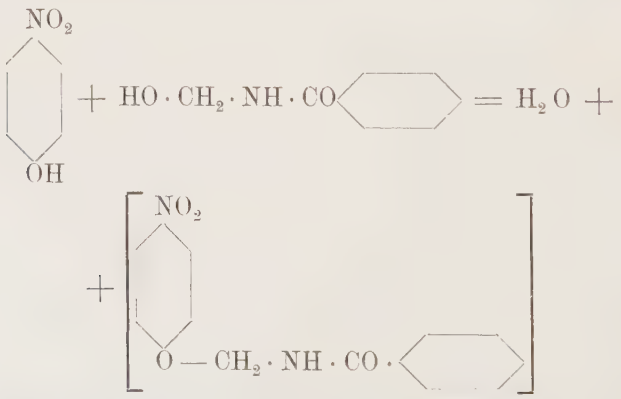
Versuche nun, die ich anstellte, um den diesem Diphtalimidodimethyläther analogen Dibenzamidodimethyläther $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 - O - CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ aus Methylolbenzamid mittels konzentrierter Schwefelsäure zu ge-

[1]) D. R. P. 134980; Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbfabr. VI. 145.
[2]) loc. cit.

winnen, waren erfolglos, da dieses bei der Einwirkung von Säuren nicht bloss Wasser, sondern auch Formaldehyd abspaltet und in Methylendibenzamid übergeht.

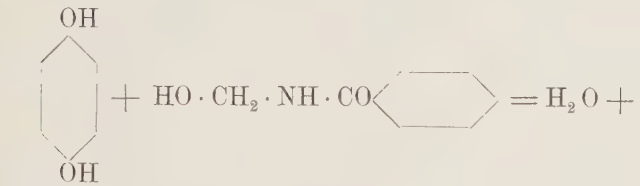
Als ich nun Methylolbenzamid mit verschiedenen Körpern unter geeigneten Kondensationsbedingungen zusammenbrachte, ergab es sich, dass es leicht mit Phenolen, mit sekundären aliphatischen Basen, schwerer mit aromatischen Carbonsäuren und mit Säureamiden kondensierbar ist, ein Verhalten, welches sich nicht mit Bestimmtheit voraussagen liess. Unter den Phenolen reagieren wiederum am leichtesten die (negativ substituierten) Nitrophenole, ausserdem β-Naphtol. Als Kondensationsmittel wurden konzentrierte Schwefelsäure, geringe Mengen alkoholischer Salzsäure oder auch Alkali verwendet.

Es ergab sich nun, dass Methylolbenzamid mit den angeführten Benzolderivaten unter Bildung von benzoylierten Benzylaminen reagiert. Es finden hierbei Kernsynthesen statt, obwohl von vorneherein die Annahme zu erörtern war, ob nicht, bei Phenolen wenigstens, möglicherweise auch Benzamidomethoxyverbindungen des Phenols gebildet werden könnten, z. B.:

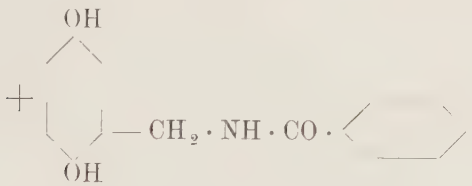


Da das Kondensationsprodukt jedoch in verdünnter Natronlauge unter Bildung eines Natronsalzes völlig löslich ist, können Zweifel bezüglich des Eingreifens der Methylolgruppe in den Benzolkern nicht mehr Platz greifen.

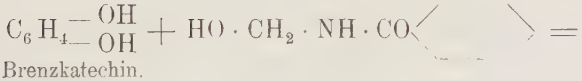
Von den der Kondensation mit Methylolbenzamid unterworfenen Phenolen gelang es mir, bei Hydrochinon, Brenzkatechin, Guajacol, Pyrogallol, Thymol, β-Naphtol, p-Nitrophenol und o-Nitrophenol die gewünschte Reaktion zu erzielen, während Acetylguajacol und 2 · 4-Dinitrophenol kein Kondensationsprodukt ergaben. Die drei erstgenannten Phenole reagieren in folgender Weise:



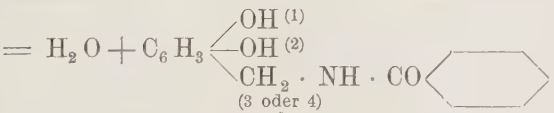
Hydrochinon.



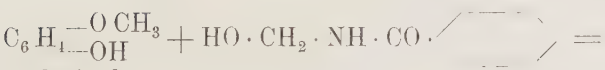
N-benzoyl-2 · 4 Dioxybenzylamin.



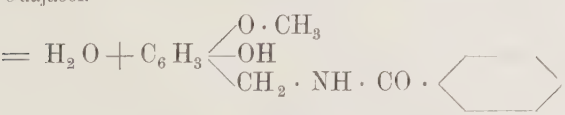
Brenzkatechin.



Isomeres N-benzoyl-dioxybenzylamin.



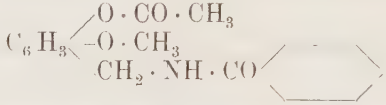
Guajacol.



Oxymethoxy-N-benzoylbenzylamin.

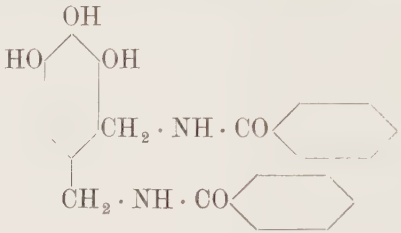
Die genaue Konstitution der beiden letzten Verbindungen konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

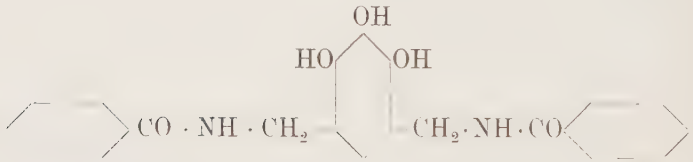
Die Acetylverbindung des Guajacolderivats:



liess sich aus demselben mit leichter Mühe durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat darstellen.

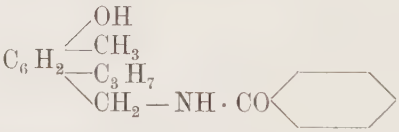
Die Kondensation von Methylolbenzamid mit Pyrogallol ergab einen Körper, in welchem zwei Moleküle des ersteren mit einem Molekül des Phenols unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser zusammengetreten waren. Die Konstitution des Körpers, ob



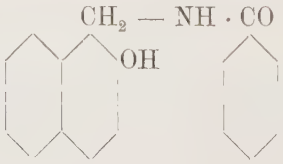


konnte nicht entschieden werden.

Thymol lieferte mit Methylolbenzamid ein neues Phenol von der Formel

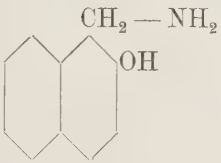


und β-Naphtol das N-benzoyl-β-oxy-α-naphtobenzylamin:



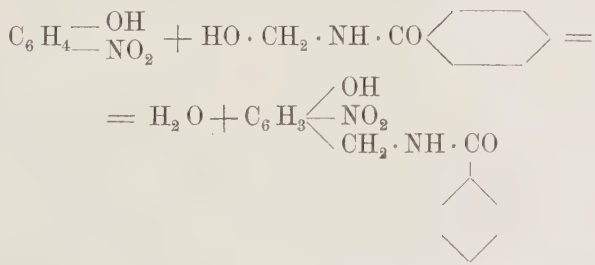
Letztere Verbindung entstand in sehr glatter Reaktion, indem es hier wahrscheinlich die sehr reaktionsfähige α-Stellung des β-Naphtols ist,[1]) welche den Eintritt der —CH_2-Gruppe erleichtert.

Versuche, die neugewonnene Verbindung in β-Oxy-α-naphtobenzylamin



und Benzoësäure zu spalten, erwiesen sich als vergeblich, indem sich schon beim gelinden Erwärmen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure stets unter Bildung von Ammonsalzen ein dunkelroter, blaustichiger, amorpher Körper abschied, der sich in Alkalien farblos löste, mit Säuren aber aus dieser Lösung unverändert in violettroten Flocken ausfiel. Da ich kein Mittel fand, aus dem er umkristallisiert werden konnte, vermag ich über seine Konstitution und Bildungsweise keine Erklärung abzugeben. Dass in ihm der Naphtolkern noch enthalten ist, beweist seine Löslichkeit in Lauge.

Einen ebenfalls sehr glatten Reaktionsverlauf erzielte ich bei der Kondensation von Methylolbenzamid mit o- und p-Nitrophenol. Es resultierten hierbei N-benzoylierte Nitrooxybenzylamine:

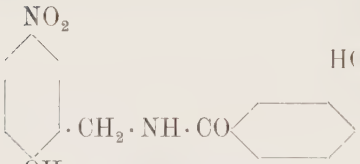


[1]) Nach Friedländer (B. 27. 241) greift auch der einwertige Rest der salpetrigen Säure —NO leicht in α-Stellung des β-Naphtols ein, wobei α-Nitroso-β-Naphtol entsteht.

Die (negativ substituierten) Nitrophenole lassen sich also mit Methylolbenzamid in der Regel ebenso leicht kondensieren, wie mit Formaldehyd nach der Lederer-Manasse'schen Methode,[1]) im Gegensatz zu den einfachen Phenolen, welche weniger glatt reagieren.

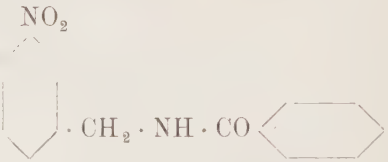
Bei dieser Kondensation entstehen also aus p-Nitrophenol und Methylolbenzamid m-Nitro-o-oxy-N-benzoylbenzylamin (Formel I), aus o-Nitrophenol und Methylolbenzamid wahrscheinlich m-Nitro-p-oxy-N-benzoylbenzylamin (Formel II).

I.



(aus p-Nitrophenol).

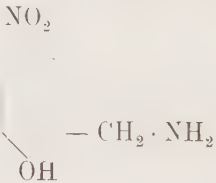
II.



(aus o-Nitrophenol).

Als wasserentziehendes Mittel kam konzentrierte Schwefelsäure in Anwendung.

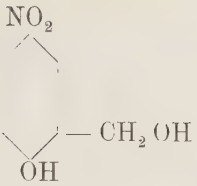
Die Konstitution beider Verbindungen dürfte jedenfalls die oben bezeichnete sein. Denn bei p-Nitrophenol bewirkt sowohl das Hydroxyl den Eintritt der neuen Gruppe in Orthostellung zu sich, als die Nitrogruppe dieselbe in ihre Metastellung dirigiert, wodurch sich die beiden Wirkungen gegenseitig unterstützen. Ausserdem hat Einhorn[2]) ein von diesem p-Nitrophenolkondensationsprodukt sich ableitendes und im folgenden zu besprechendes m-Nitro-o-oxybenzylamin



mittels salpetriger Säure in den entsprechenden Nitrooxybenzylalkohol

[1]) Vgl. Seite 12.

[2]) Privatmitteilung von Herrn Professor Einhorn.

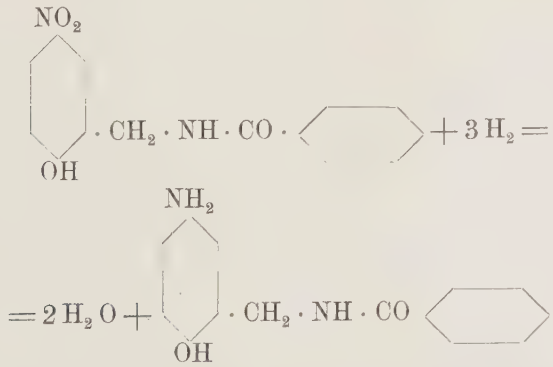


überführen und diesen mit dem von Eichengrün[1]) dargestellten, bereits früher erwähnten m-Nitrosaligenin identifizieren können.

Für das o-Nitrophenolderivat gelten ähnliche Überlegungen wie oben, mit der Ausnahme, dass hier noch die para-Stellung, auf das Hydroxyl des o-Nitrophenols bezogen, frei ist, so dass wahrscheinlich hier die Methylolgruppe eingegriffen hat.

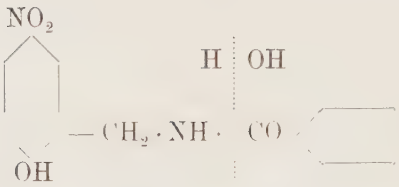
Ich werde nun zuerst die Reihe von Verbindungen behandeln, die sich aus der Kondensation von Methylolbenzamid mit p-Nitrophenol ergaben.

Das Kondensationsprodukt ist ein echtes Phenol, in Alkali löslich, als Nitrophenol auch in Soda. Indem ich dieses m-Nitro-o-oxy-N-benzoylbenzylamin mit Zinn und Salzsäure reduzierte, erhielt ich das (salzsaure) m-Amido-o-oxy-N-benzoylbenzylamin nach der Gleichung:

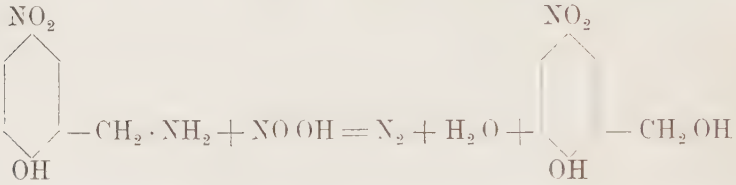


Als ich jedoch den erstgenannten Nitrokörper mit konzentrierter Salzsäure erhitzte, entstand unter Abspaltung von Benzoësäure m-Nitro-o-oxybenzylamin (chlorhydrat):

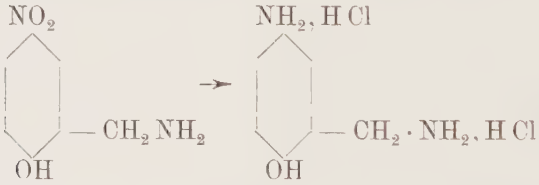
[1]) Vgl. Seite 13.



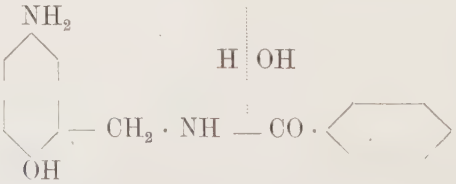
Diese Base liefert, wie schon erwähnt, mit salpetriger Säure das m-Nitrosaligenin Eichengrüns:



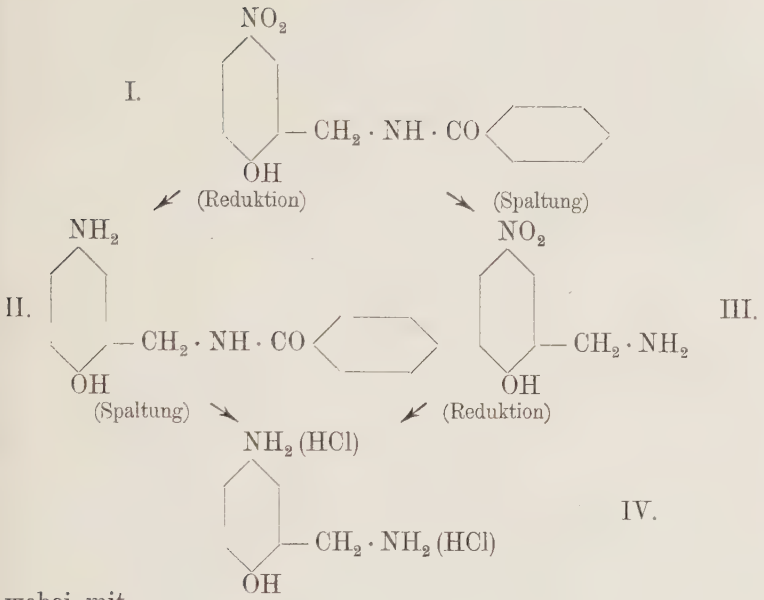
Des weiteren führte die Reduktion dieses Nitrooxybenzylamins zum (salzsauren) m-Amido-o-oxybenzylamin:



Ich erwartete nun, auch vom oben erhaltenen m-Amido-o-oxy-N-benzoylbenzylamin durch Abspaltung von Benzoësäure zu diesem m-Amido-o-oxybenzylamin zu gelangen. Es bestätigte sich dies in der Tat, denn man braucht nur die erstgenannte Verbindung mit Salzsäure zu kochen, um aus ihr das (salzsaure) m-Amido-o-oxybenzylamin abzuspalten:



Zur besseren Übersicht diene folgendes Formelbild:

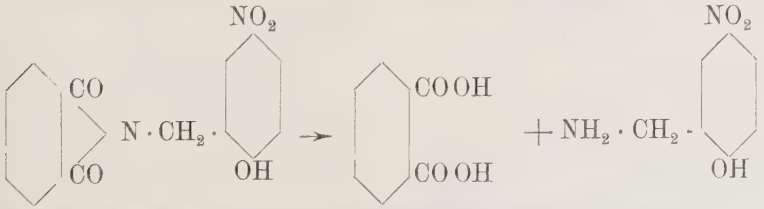


wobei mit

I. m-Nitro-o-oxy-N-benzoylbenzylamin,
II. m-Amido-o-oxy-N-benzoylbenzylamin,
III. m-Nitro-o-oxybenzylamin,
IV. m-Amido-o-oxybenzylamin (chlorhydrat)

bezeichnet ist.

Von diesen Körpern ist nur die Base III (m-Nitro-o-oxybenzylamin) lebhafter gefärbt, nämlich goldgelb. Sie schmilzt bei 250°. Ich fand nun, dass sie identisch ist mit der schon erwähnten, von Tscherniac[1]) durch Abspaltung von Phtalsäure aus N-Phtalyl-m-nitro-o-oxybenzylamin erhaltenen Substanz:

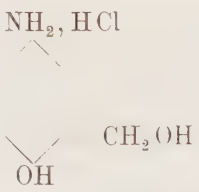


deren Schmelzpunkt der genannte Autor zu 253° angibt.

[1]) Vgl. Seite 29.

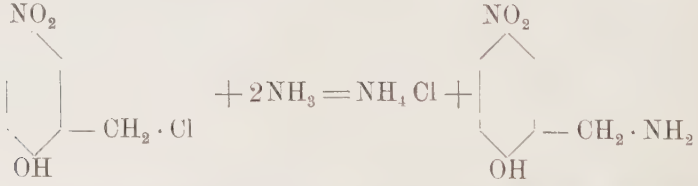
Das salzsaure m-Amido-o-oxybenzylamin (Formel IV) konnte ich auch direkt aus m-Nitro-o-oxy-N-benzoylbenzylamin (I) darstellen, indem ich dieses in einer Operation spaltete und reduzierte.

Ich erwartete, dass das so erhaltene Amidooxybenzylaminchlorhydrat infolge seiner Metallsalze stark reduzierenden Wirkung als photographischer Entwickler wohl zu gebrauchen sei. Befand sich doch ein naher Verwandter von ihm, der salzsaure Amidooxybenzylalkohol



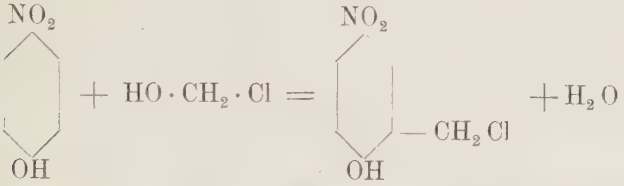
unter dem Namen Edinol schon im Handel. Diese Erwartung bestätigte sich in der Tat. Nach der von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. vorgenommenen Prüfung des Salzes als Entwicklersubstanz „entwickelte es klar und kräftig in alkalischer Lösung; die Haltbarkeit des Entwicklers ist gut, die Rapidität der des Edinols und Rodinals gleich. Ein Vorzug vor dem Edinol und dem p-Amidophenol ist die grosse Löslichkeit der Base".

Ich unternahm nun den Versuch, das m-Nitro-o-oxybenzylamin auch durch Umsetzung von m-Nitro-o-oxybenzylchlorid mit Ammoniak zu erhalten:



Jedoch erreichte ich in dieser Richtung meinen Zweck nicht, denn erstens verläuft die Bildung des Nitrooxybenzylchlorids, für welche sich nur in der Patentlitteratur Angaben finden, nicht in eindeutiger Weise und zweitens erfolgte die Umsetzung des Chlorids nicht in dem gewünschten Sinne.

Die Bildung des Nitrooxybenzylchlorids findet statt durch Kondensation[1]) von p-Nitrophenol mit sogenanntem Chlormethylalkohol:



Es bereitete nun schon die Darstellung des Chlormethylalkohols erhebliche Schwierigkeiten, weshalb es gestattet sei, auf die vielumstrittene Chlormethylalkoholfrage etwas näher einzugehen.

Zur Darstellung von Chlormethylalkohol $Cl \cdot CH_2OH$ sättigte Lösekann[2]) wässerige Formalinlösung mit Salzsäuregas. Ein abgeschiedenes Öl wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt. Die hierbei erhaltene Endfraktion nennt er Monochlormethylalkohol $Cl \cdot CH_2OH$, und als Nebenprodukt entstehe hierbei Oxychlormethyläther $Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2OH$.

Alsdann hat von Hemmelmayr[3]) aus Lösekanns käuflichem „Chlormethylalkohol" Pyridinadditionsprodukte erhalten, die jedoch nicht einwandsfrei das Vorhandensein von $Cl \cdot CH_2OH$ nachwiesen.

Auch vom Trioxymethylen aus suchte man zu einem einheitlichen Reaktionsprodukt zu gelangen. So glaubten Grassi und Maselli[4]) aus Trioxymethylen und HCl bei 130° den symmetrischen Dichlormethyläther $Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot Cl$ vom Siedepunkt 104—106°, bei höherer Temperatur (180°) auch Monochlormethylalkokol vom Siedepunkt 166° erhalten zu haben. Wie auch Mercklin und Lösekann[5]) angeben, solle man

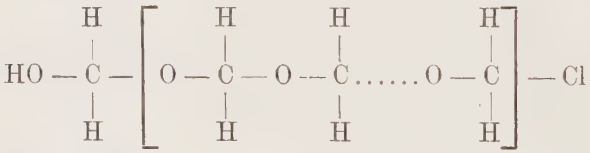
[1]) D. R. P. C. 1902 II. 81.
[2]) Chem. Ztg. 83. 1408 (1890).
[3]) Mon. 12. 533 (1892).
[4]) Gaz. chim. ital. 28. II. 477—500 (1898).
[5]) Ber. 25. Ref. 92 (1890). D. R. P. 57621.

den so erhaltenen Chlormethylalkohol im Salzsäurestrom rektifizieren können.

Auch Wedekind[1]) geht vom Trioxymethylen aus, um daraus mit Salzsäure und molekularen Mengen Methylalkohol zuerst den Chlordimethyläther $Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ und aus diesem durch Kochen mit konzentrierter wässeriger Salzsäure den Chlormethylalkohol zu gewinnen:

$$\begin{matrix} Cl \cdot CH_2 \cdot & O \cdot CH_3 \\ OH & H \end{matrix}$$

Im Gegensatz zu diesen Angaben stehen die Arbeiten Litterscheids,[2]) welche nachweisen, dass der käufliche, von der Firma Mercklin und Lösekann in den Handel gebrachte „Chlormethylalkohol" keine einheitliche Verbindung ist, sondern ein Gemenge von Monochlormethyläther und Dichlormethyläther, dass man auf den angegebenen Wegen nur zu diesen und höheren Chloräthern gelangen könne, denen man nach Coops[3]) die allgemeine Formel



zuschreiben müsse.

In einer neueren Arbeit wiesen dann Litterscheid und Thimme[4]) die Bildung solcher Chloräther neben viel Monochlormethyläther $Cl \cdot CH_2 — O — CH_3$ bei der Einwirkung von HCl auf Formaldehydlösung genau nach und unterwarfen auch reinste, durch Einleiten von vergastem Trioxymethylen in Wasser dargestellte CH_2O-Lösung der Kondensation mit Salz-

[1]) Ber. 36. 1384 (1903) u. Chem. Ztg. 87. 1044 (D. R. P. 135310).
[2]) Ann. 316. 157 (1901).
[3]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas. 20. 267 (1901).
[4]) Ann. 334. 1 (1904).

säure. Sie kamen so zu dem Schluss, dass es undenkbar ist, dass sich Chlormethylalkohol bei einem Überschuss von Chlorwasserstoff bilden oder gar im Chlorwasserstoffstrom rektifiziert werden kann.

Als ich nun, um diese Angaben nachzuprüfen, Salzsäuregas in käufliche 40%ige Formaldehydlösung einleitete, erhielt ich ein Öl, welches sich nicht ohne Zersetzung destillieren liess, d. h. auch nach dem Trocknen über Natriumsulfat nur Siedepunkte unter 100° lieferte. Destillieren im Salzsäurestrom bewirkte keine Änderung als Abscheidung von Trioxymethylen. In Übereinstimmung mit den Versuchen Litterscheids ergab sich also, dass Chlormethylalkohol auf diesem Wege nicht zu erhalten war.

Ich verwendete deshalb zur Darstellung von Nitrooxybenzylchlorid das rohe, nicht destillierte Einwirkungsprodukt von HCl auf Formaldehydlösung, weil ich vermutete, dass die chlorierten, dabei entstandenen Äther in ähnlicher Weise auf p-Nitrophenol einwirken würden, wie der einfache Chlormethylalkohol.

Nach einer Patentschrift[1]) nun lässt man acht Teile Chlormethylalkohol, zehn Teile p-Nitrophenol, fünf Teile Chlorzink aufeinander einwirken. Das Ganze erstarrt dann unter spontaner Erwärmung.

Ich fand nun, dass man hierbei die Temperatur nicht über 40° steigen lassen dürfe, da sich sonst überhaupt kein Nitrooxybenzylchlorid isolieren lässt, sondern nur chlorfreie Nebenprodukte entstehen. Auch verwendete ich stets mehr Chlorzink, etwa 17—20 Teile.

Das so erhaltene Produkt ist ziemlich schwer rein zu erhalten, da es grössere Mengen (ca. 55%) chlorfreier Körper enthält. Es entsprach den Angaben der Patentschrift, doch schmolz es bei 128° (statt 132°).

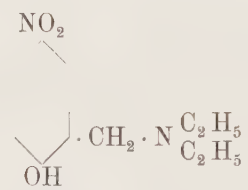
---

[1]) D. R. P. 132475. C. 1902 II. 81. (Farbenfabr. Bayer u. Co., Elberfeld).

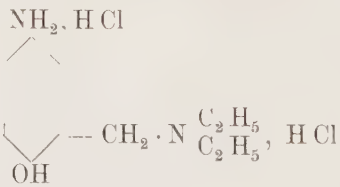
Um nun zu dem von mir oben schon angeführten Nitrooxybenzylamin zu gelangen, suchte ich dieses Nitrooxybenzylchlorid mit Ammoniak umzusetzen. Doch gelang mir dies unter keinen Bedingungen, es liess sich kein basisches Produkt isolieren, welches mit dem von mir schon früher erhaltenen identisch gewesen wäre.

Interessanter erwies sich die offenbar leichter verlaufende Umsetzung von Nitrooxybenzylchlorid mit sekundären Basen, von welchen Diäthylamin und Monoäthylanilin angewandt wurden.

Ersteres lieferte ein Nitrooxy-N-diäthylbenzylamin, von der Konstitution

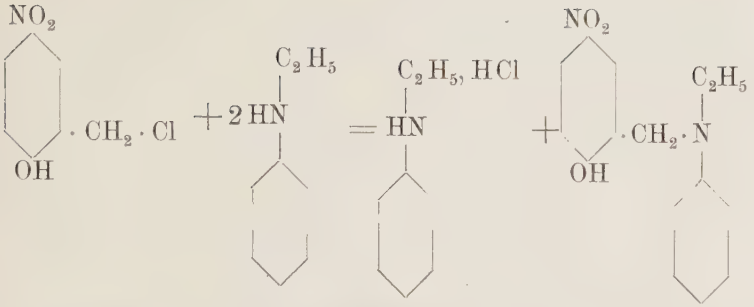


eine in schönen, hellgelben Nadeln kristallisierende Base, deren Analyse die obige Zusammensetzung bestätigte. Als ich diese Verbindung mit Zinn und Salzsäure reduzierte, resultierte ein Chlorhydrat, dem vielleicht die Konstitution

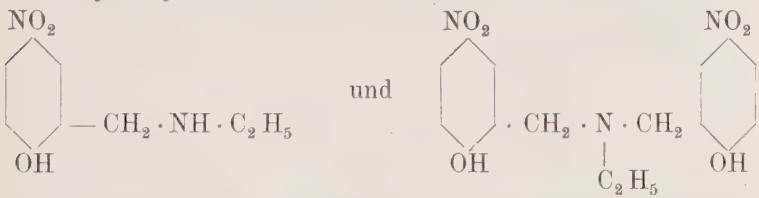


zukommt. Dasselbe konnte jedoch nicht rein erhalten werden. Als photographischer Entwickler liess es sich nicht verwenden, da es in alkalischer Lösung nur ganz ungenügendes Entwicklungsvermögen zeigte.

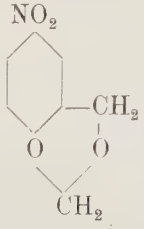
Die schon erwähnte Umsetzung von Nitrooxybenzylchlorid mit Monoäthylanilin lieferte ein m-Nitro-o-oxy-N-äthylphenylbenzylamin:



Auch versuchte ich, Äthylamin unter Druck auf Nitrooxybenzylchlorid einwirken zu lassen. Ich erhielt hierbei zweierlei basische Verbindungen, die wegen ihrer geringen Menge nicht genügend definiert werden konnten, voraussichtlich aber Umsetzungsprodukte mit einem bezw. zwei Molekülen Nitrooxybenzylchlorid darstellen dürften:

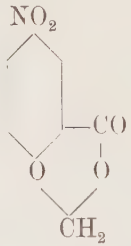


In grosser Menge resultierte bei der Darstellung des Nitrooxybenzylchlorids ein halogenfreier Körper, der den Schmelzpunkt 148° zeigte. Es erwies sich durch direkten Vergleich (Mischprobe) als identisch mit einer Verbindung, welche vor kurzem Borsche und Berkhout[1]) aus p-Nitrophenol, überschüssigem Formaldehyd und verdünnter Schwefelsäure erhalten haben. Seine Zusammensetzung konnten sie als 5-Nitrosaligeninmethylenäther feststellen:

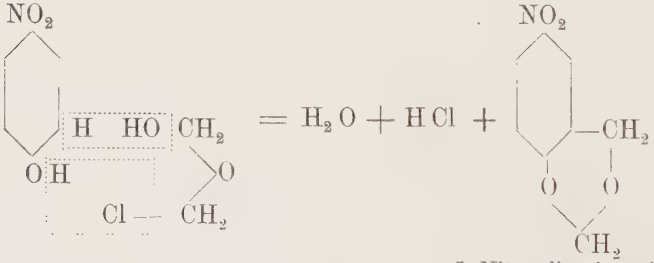


[1]) Ann. 330. 81 (1903).

indem sie ihn durch Oxydation mittels Chromsäure in 5-Nitrosalicylsäuremethylenäther

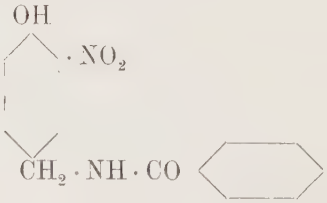


überführten, dessen Spaltung in Formaldehyd und 5-Nitrosalicylsäure ihnen im weiteren gelang. Es scheint mir die Bildung dieses 5-Nitrosaligeninmethylenäthers bei der Einwirkung von sogenanntem Chlormethylalkohol auf p-Nitrophenol ermöglicht worden zu sein durch die Anwesenheit von Oxychlormethyläther $Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2OH$, der auf p-Nitrophenol in folgender Weise eingewirkt hat:



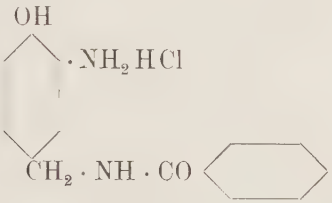
5-Nitrosaligeninmethylenäther.

In völlig analoger Weise wie die Kondensation von Methylolbenzamid mit p-Nitrophenol ging die Vereinigung desselben mit o-Nitrophenol vor sich. Ich erhielt hierbei einen in gelben Wärzchen kristallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 137° und der Konstitution

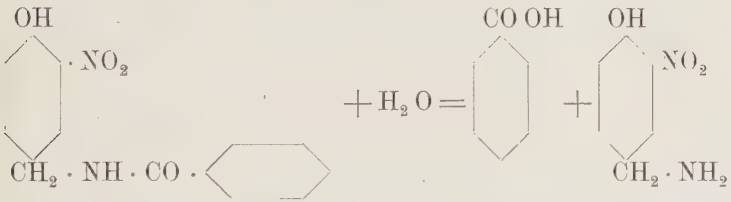


Die Wasserdampfflüchtigkeit des o-Nitrophenols besitzt dieser Körper nicht mehr.

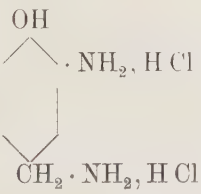
Durch Reduktion desselben mit Zinn und Salzsäure gelangte ich zu dem salzsauren Salz des m-Amido-p-oxy-N-benzoylbenzylamins



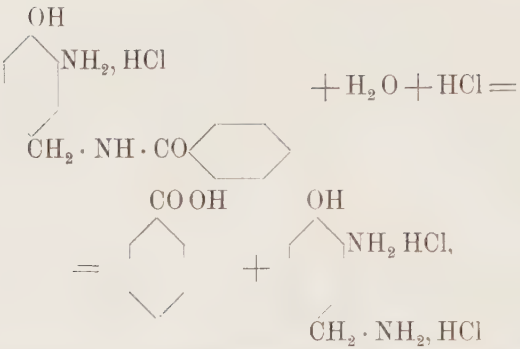
erhitzte ich ihn jedoch mit Salzsäure im Einschlussrohr, so resultierte unter Abspaltung von Benzoësäure das zugehörige m-Nitro-p-oxybenzylamin (chlorhydrat):



Durch geeignete Reduktion dieses letzten Körpers erhielt ich ein m-Amido-o-oxybenzylaminchlorhydrat,

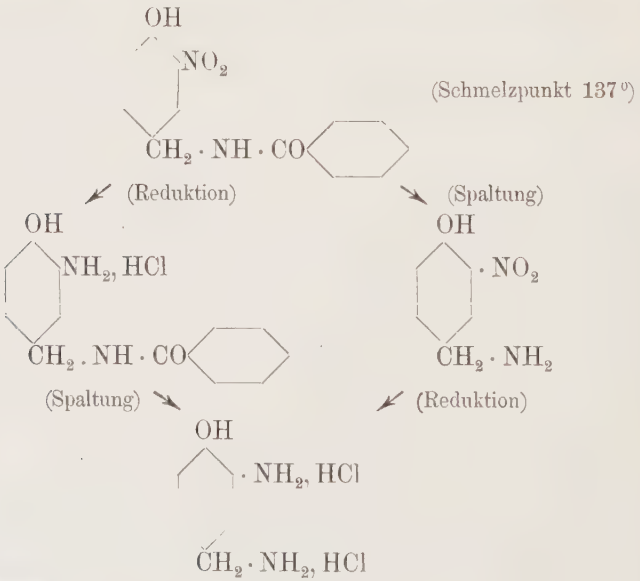


welches ich auch durch Abspaltung von Benzoësäure aus dem erwähnten m-Amido-p-oxy-N-benzoylbenzylamin darstellen konnte:



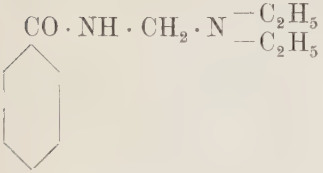
In Hinsicht auf Wirksamkeit als photographischer Entwickler liess sich dieses Salz nicht mit seinem vom p-Nitrophenol ableitenden Isomeren[1]) vergleichen, es verhielt sich vielmehr darin dem o-Amidophenol, dem es analog konstituiert ist, und welches schlecht entwickelt, sehr ähnlich.

Zur besseren Übersicht lasse ich eine Tabelle der von mir dargestellten Verbindungen der o-Nitrophenolreihe folgen:

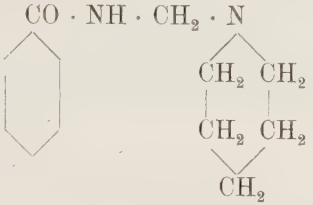


[1]) Vgl. Seite 38.

Ausser mit Phenolen reagierte Methylolbenzamid glatt mit sekundären aliphatischen Basen. So erhielt ich in guter Ausbeute je ein Derivat desselben mit Diäthylamin und Piperidin durch Erwärmen in methylalkoholischer Lösung:

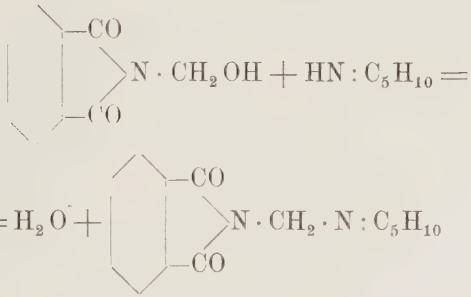


und



N-Diäthylamidomethylbenzamid. N-Piperidylmethylbenzamid.

Auch Sachs[1]) hat aus seinem Oxymethylphtalimid mit Piperidin ein analoges Phtalylpiperidylmethylendiamin dargestellt:



Die beiden von mir erhaltenen Basen versprachen anästhesierende Wirkung auszuüben, was durch die pharmakologische Untersuchung bestätigt wurde. Die Piperidinbase anästhesiert gut, ist jedoch praktisch wegen ihrer Giftigkeit nicht verwendbar. 1 g per os gegeben, riefen bei Kaninchen schwere Krämpfe hervor, die teilweise tödlich waren. Aus demselben Grunde ist die Substanz auch als Narkotikum nicht brauchbar.

Die Diäthylaminverbindung anästhesiert ebenfalls stark, ist jedoch wegen der damit verbundenen Reizung praktisch

[1]) Ber. 31. 1225 und 3230 (1898).

nicht brauchbar. Sie ist weniger giftig, eine schlaferzeugende Wirkung liess sich nicht konstatieren.

Interessant ist ferner die Tatsache, dass sich N-piperidylmethylbenzamid auch aus Benzamid, Piperidin und Formaldehydlösung aufbauen liess, ebenso die Diäthylaminverbindung aus Benzamid, Diäthylamin und Formaldehyd:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + CH_2O + HN\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} =$$

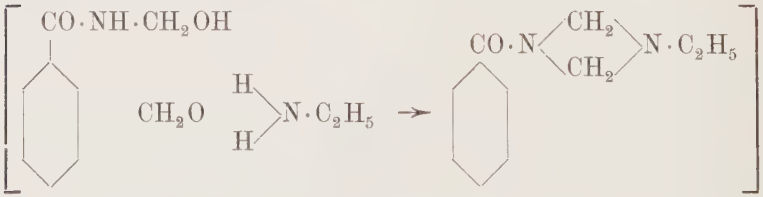
$$= H_2O + C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 - N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$$

und

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + CH_2O + HN : C_5H_{10} =$$
$$= H_2O + C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 - N : C_5H_{10}$$

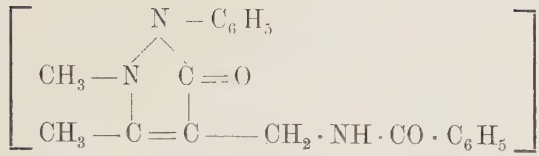
Diese Kondensationen wurden durch einfaches Erwärmen der Komponenten unter gewöhnlichem Druck ausgeführt. Möglicherweise erfolgte zuerst in der alkalisch reagierenden Lösung die Überführung des Benzamids in die Methylolverbindung, die sich dann weiter mit der jeweiligen Base kondensierte.

Versuche, Methylolbenzamid mit Formaldehyd und Äthylamin zu einem Derivat des hypothetischen Cyclodimethylendiamins zu kondensieren:



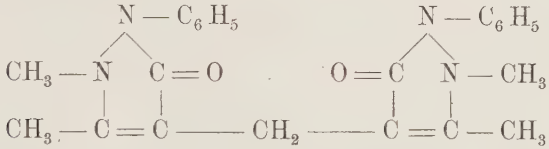
waren nicht von Erfolg gekrönt.

Ich gedachte auch das Antipyrin der Kondensation mit Methylolbenzamid zu unterwerfen, da dasselbe in seiner Methingruppe ein ziemlich bewegliches Wasserstoffatom trägt, und hoffte, so ein benzoyliertes Amidomethylantipyrin von der Zusammensetzung



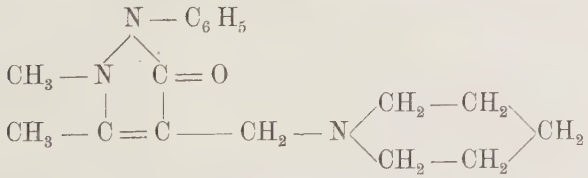
zu erhalten.

Leider erwiesen sich auch hier alle Bemühungen als fruchtlos; zu erwähnen ist nur die öfters eingetretene Bildung von Methylenbisantipyrin,



welches aus Antipyrin und (aus Methylolbenzamid abgespaltenem) Formaldehyd entstanden war. Dasselbe ist schon früher von Pellizzari[1]) und anderen Forschern aus Antipyrin und CH_2O dargestellt worden.

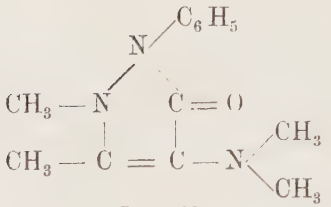
Da nun die Bildung von Methylenverbindungen aus CH_2O und gewissen Basen offenbar sehr leicht vor sich geht, so von Methylenbispiperidin[2]) und von Methylenbisantipyrin, war es für mich von Interesse, zu untersuchen, ob sich nicht Piperidin und Antipyrin mittels Formaldehyd zu einer gemischten Methylenverbindung vereinigen liessen. Es geht diese Kondensation in der Tat sehr leicht vor sich und man erhält in quantitativer Ausbeute ein Piperidylderivat des C-Methylantipyrins



welches auch als ein Homologes des Pyramidons:

[1]) Ann. 255. 246 (1889).

[2]) Ehrenberg, J. pr. Ch. 36. 126 (1887).



Pyramidon

aufzufassen ist.

Ich ging nun daran, die Einwirkung von Methylolbenzamid auf einige Säureamide zu prüfen. Zwar hatte Einhorn[1]) aus Methylolbenzamid und Diäthylamidoessigsäureamid ein Kondensationsprodukt erhalten. Mit Monochloracetamid jedoch die Methylolverbindung zu vereinigen, gelang mir nicht. Ich stellte deshalb aus Chloracetamid durch Umsetzung mit Piperidin das Piperidylacetamid $C_5H_{10}=N-CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ dar und hoffte, dasselbe infolge seiner basischen Wirkung in gleicher Weise wie das Diäthylamidoessigsäureamid mit Methylolbenzamid kondensieren zu können. Es gelang mir jedoch nicht, einen entsprechenden Körper zu fassen.

Das Piperidylacetamid ist in der Litteratur nicht beschrieben: es ist eine starke Base, die in zollangen Nadeln aus Äther kristallisiert. Da im allgemeinen starke Basen (auch Kaliumhydroxyd, infolge seiner Ätzwirkung) die Eigenschaft haben, anästhesierend zu wirken, vermutete ich dasselbe für Piperidylacetamid. Andererseits schien es möglich, dass diese Eigenschaft durch Eintritt der „anästhesiophoren" Benzoylgruppe noch erhöht werden könne. Ich suchte deshalb ein Benzoylderivat der Base herzustellen, welches ich auch nach vielen vergeblichen Versuchen durch Schmelzen der Base mit Benzoësäureanhydrid bereiten konnte. Die Ausbeute ist bei diesem Derivat von der Formel

$$C_5H_{10}=N-CH_2-CO-NH-CO-C_6H_5$$

gering, so dass ich auf die Darstellung grösserer Materialmengen und damit auf eine eingehendere physiologische Unter-

[1]) Privatmitteilung.

suchung verzichten musste. Die diesbezüglichen Resultate über das Piperidylacetamid selbst liegen noch nicht vor.

Auch auf einem zweiten Weg suchte ich dieses Benzoylpiperidylacetamid zu erreichen: Liesse sich nämlich Benzamid in Chloracetylbenzamid überführen und dieses mit Piperidin umsetzen, so müsste der genannte Körper resultieren:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N : C_5H_{10}$$

Benzoylpiperidylacetamid.

Die Chloracetylierung des Benzamids liess sich (mit Chloressigsäureanhydrid) jedoch nicht durchführen.[1]) Sie scheint ebenso schwer stattzufinden, wie die Acetylierung desselben, da Bühner[2]) vergeblich versuchte, das Acetylbenzamid aus dem Amid mit Essigsäureanhydrid zu gewinnen. Dasselbe konnte bis jetzt nur aus Benziminoisobutyläther durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid gewonnen worden [Pinner][3]):

$$C_6H_5 - C(=NH) - OC_4H_9 \xrightarrow{\text{Essigsäure-Anhydrid.}} C_6H_5 - C(=NH) - O \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3 \cdot CO \cdot OC_4H_9$$

Benziminoisobutyläther. (Tautomeres Acetylbenzamid) Butylacetat.

Sodann machte ich zum Gegenstand meiner Untersuchungen, Methylolbenzamid mit aromatischen Carbonsäuren zu kondendensieren. Es zeigte sich hierbei eine auffallende Reaktionsträgheit, indem mit Phtalsäure kein Kondensationsprodukt, mit Benzoësäure dagegen ein solches mit einer Ausbeute von nur 5—8% der Theorie erhalten werden konnte. Demselben dürfte die Konstitution

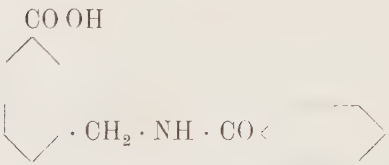
---

[1]) Das Chloracetylbenzamid wäre vielleicht nach einer Methode von König (J. pr. Ch. 69. 1. 1904) zu erhalten, der Monochloressigsäure auf Nitrile, z. B. Acetonitril, einwirken liess und so Chloracetylacetamid $Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ erhielt. Man hätte also Chloressigsäure und Benzonitril zu kondensieren, um Chloracetylbenzamid zu erhalten:

$$C_6H_5 \cdot CN + HO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl.$$

[2]) Ann. 333. 283 (1904).

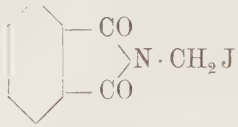
[3]) Ber. 11. 9 (1878).



N-benzoylbenzylamin-m-carbonsäure

zukommen. Versuche, den Körper in Benzoësäure und Benzylamin-m-carbonsäure zu spalten, wurden angesichts der geringen Materialmengen nicht ausgeführt.

Da Sachs[1]) aus Oxymethylphtalimid und Jodwasserstoffsäure nur ein Additionsprodukt von HJ an die Oxymethylverbindung und nicht das Jodmethylderivat



erhalten hatte, so suchte ich die Hydroxylgruppe des Methylolbenzamids durch Jod, sowie durch Chlor oder Cyan zu ersetzen. Die Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure, sowie dieselbe in Alkohol oder Essigäther gelöst, lieferte jedoch nicht die gewünschte Jodverbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2J$, ebenso ergab trockene Salzsäure in ätherischer oder essigätherischer Lösung keinen chlorhaltigen Körper. Durch beide Säuren wurde schon in der Kälte Formaldehyd abgespalten. Wasserfreie Blausäure, deren Umsetzung mit Methylolbenzamid das von Klages[2]) dargestellte Hippursäurenitril

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$$

liefern sollte, wirkte nicht auf meine Methylolverbindung ein.

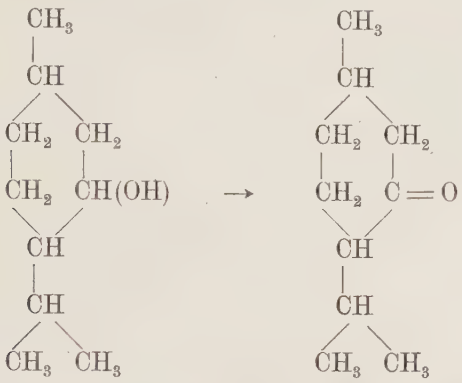
Auch die Substitution des Hydroxylwasserstoffatoms der Methylolgruppe durch Natrium (Bildung von Benzoylamidoalkoholat) konnte ich nicht bewerkstelligen. Das Metall reagierte weder in alkoholischer, noch in benzolischer oder ätherischer Lösung mit der Methylolgruppe, das Ausgangsmaterial wurde meist unverändert zurückgewonnen.

---

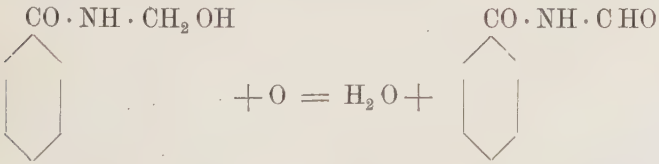
[1]) Ber. 31. 1225 u. 3230 (1898).

[2]) J. pr. Ch. 65. 190 (1902).

Von weitaus grösserem Interesse als diese Versuche zeigte sich die Oxydation von Methylolbenzamid mit Chromsäurelösung. Ich vermutete, analog z. B. der von Beckmann[1]) ausgeführten Oxydation des Menthols zu Menthon:



auch hier durch Wegoxydation von zwei Wasserstoffatomen zum Formylbenzamid zu gelangen:



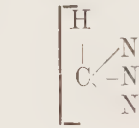
In der Tat erfolgte die Einwirkung von verdünnter schwefelsaurer Kaliumbichromatlösung auf Methylolbenzamid ziemlich glatt unter Bildung des Formylderivats. Dasselbe ist leicht rein zu erhalten. Es ist ein ziemlich beständiger Körper, der z. B. Erwärmen mit Alkalilösung, mit Essigsäure etc. wohl verträgt.

Da das Formylbenzamid eine CHO-Gruppe enthält, ging ich daran, zu untersuchen, ob sich diese Gruppe etwa gegen Aldehydreagentien wie ein wirklicher Aldehyd verhalte. Ich liess also Natriumbisulfit, Hydroxylamin, Hydrazin, Semicarbazid (die Basen in freier Form oder als Chlorhydrate) darauf ein-

[1]) Ann. 250. 325 (1889).

wirken, jedoch ohne die gewünschte Reaktion zu erzielen. Das Formylbenzamid verliert hierbei manchmal die Formylgruppe, d. h. es wird verseift. Mit Semicarbazid konnte auch nach monatelangem Stehen nur Benzamid gewonnen werden. Mit Anilin schien sich unter Abspaltung der CHO-Gruppe Formanilid gebildet zu haben, doch konnte dieses nicht einwandsfrei nachgewiesen werden.

Mit Benzamid (zwei Molekülen) ein Tribenzamidomethan von der Formel:



zu erhalten, ist mir ebenfalls nicht gelungen.

Von besserer Wirkung auf Formylbenzamid war Phenylhydrazin, gegen welches die Formylverbindung ein auffallendes Verhalten zeigte. In keinem Falle konnte ich das gewünschte Phenylhydrazon von der Formel:

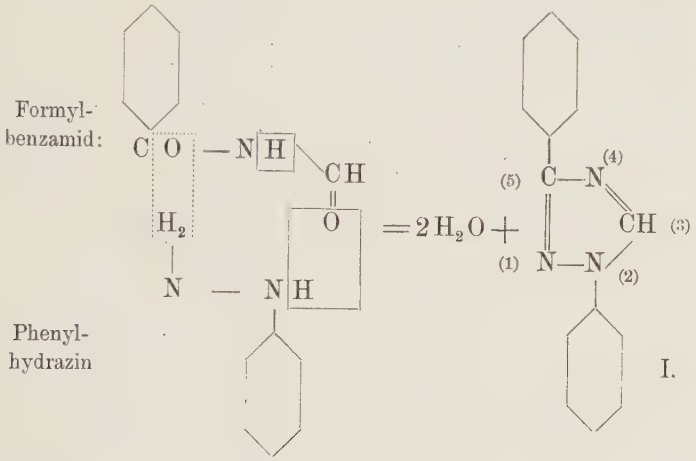
erhalten, je nach der Einwirkung des Phenylhydrazins erhielt ich andere Produkte.

In absolut alkoholischer Lösung entstand dadurch Benzamid und s-Formylphenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$, welches durch ein Vergleichspräparat von s-Formylphenylhydrazin, dargestellt aus Phenylhydrazin und Ameisensäure,[1]) identifiziert wurde. Es ist diese Abspaltung der Formylgruppe hier keine Verseifung, sondern ein regelrechter Austausch der CHO-Gruppe gegen ein Wasserstoffatom des Phenylhydrazins, offenbar bewirkt durch die grösseren basischen Eigenschaften des letzteren gegenüber dem Benzamid.

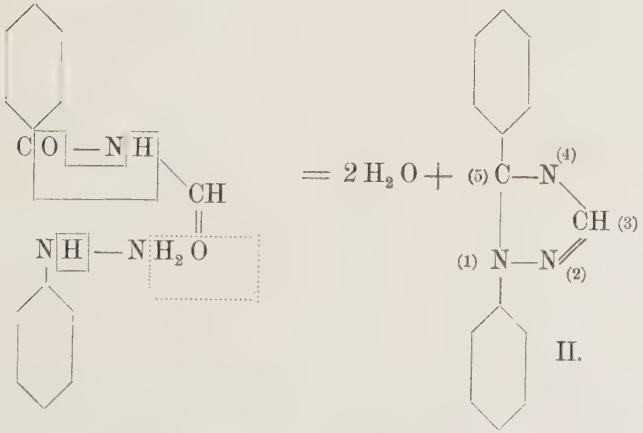
Liess ich dagegen Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf Formylbenzamid einwirken, so erhielt ich ein Öl, welches

[1]) Brunner, Mon. 18. 528 (1897).

bald kristallisierte und der Analyse nach keinen Sauerstoff mehr enthielt (Schmelzpunkt 96—97°). Es war dies ein Diphenyltriazol, welches sich in folgender Weise gebildet haben musste:



oder

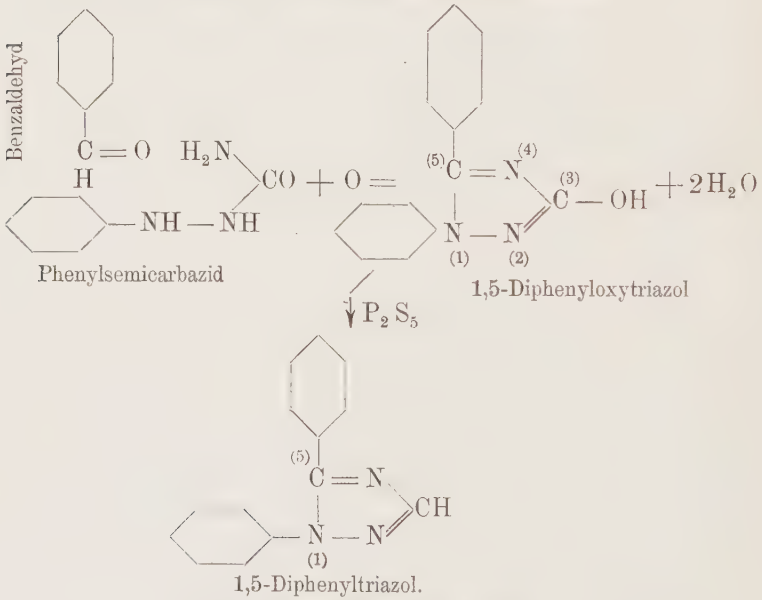


In anderer Weise konnte die Kondensation den Analysen gemäss durchaus nicht verlaufen sein.

Die beiden Formelbilder, zwischen denen ich nun die Wahl hatte, unterscheiden sich voneinander einzig durch die

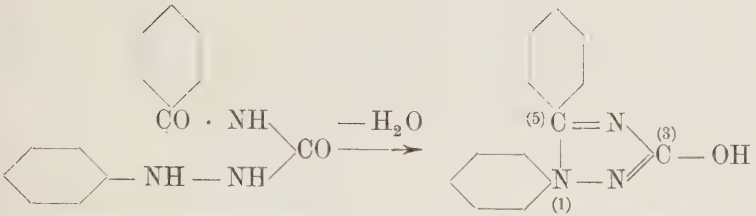
verschiedene Stellung der Phenylgruppen und der doppelten Bindungen. Der Triazolring selbst bleibt seiner Atomgruppierung nach unverändert.

Unter den bis jetzt bekannten vier isomeren Diphenyltriazolen findet sich eines, dessen Konstitution mit einem der beiden oben aufgeführten Isomeren sich vollkommen deckt (Formel II). Es stehen hier die beiden Phenylgruppen in 1,5-Stellung. Dieses 1,5-Diphenyltriazol hatte Young[1]) aus 1,5-Diphenyloxytriazol durch Reduktion mit P_2S_5 erhalten, welches seinerseits aus Phenylsemicarbazid und Benzaldehyd durch Einwirkung von Oxydationsmitteln entsteht:

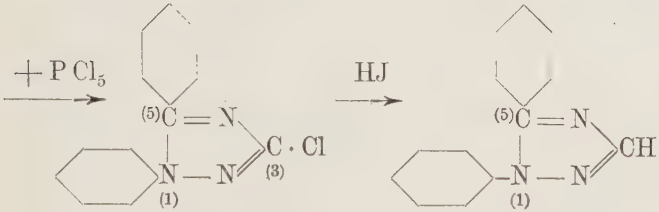


Cleve[2]) hat Benzoylphenylsemicarbazid mit KOH in 1,5-Diphenyl-3-oxytriazol übergeführt,[3]) dieses in 1,5-Diphenyl-3-chlortriazol verwandelt und dieses nun mit Jodwasserstoffsäure zu 1,5-Diphenyltriazol reduziert:

[1]) Soc. 67. 1068 (1895).
[2]) Ber. 29. 2673 (1896).
[3]) Vgl. auch Widmann, Ber. 29. 1946 (1896).



Benzoylphenylsemicarbazid — 1,5-Diphenyloxytriazol



1,5-Diphenylchlortriazol — 1,5-Diphenyltriazol.

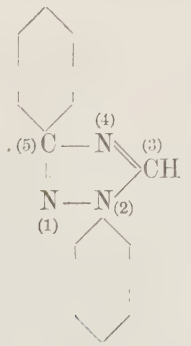
Die Eigenschaften der beiden von Young und von Cleve erhaltenen Präparate stimmen völlig überein.

	1·5 Diphenyl-triazol Cleve	dasselbe Young	Diphenyltriazol aus Formylbenzamid
Kristallform, Aussehen	weisse Nadeln, (aus Ligroin, Schuppen und schiefe Prismen)	Büschel von weissen Nadeln	weisse Nadeln, nie Büschel
Kristallisationsmittel	verdünnter Alkohol	Wasser	verdünnter Alkohol
Schmp.	91°	91°	96—97°
Löslichkeit in Wasser	schwer bis unlöslich, in heissem etwas	mässig, leichter in heissem	fast unlöslich, auch in heissem
in Alkohol und Äther	leicht	leicht	leicht

	1·5 Diphenyl-triazol Cleve	dasselbe Young	Diphenyltriazol aus Formylbenzamid
in konzentr. Salzsäure	leicht	leicht	leicht
Beim Verdünnen dieser salzsauren Lösung mit Wasser	—	fällt unverändert heraus (!), Chlorhydrat durch Wasser zersetzt	fällt beim Verdünnen nicht aus (!), Chlorhydrat isolierbar (Schmp. 176°)
Reaktion der wässerigen Lösung	—	schwache Base, färbt rotes Lackmuspapier blau	zeigt keine Reaktion
Mit Wasserdampf	flüchtig	mässig flüchtig, krist. im Destillat in Tafeln	nicht flüchtig (im Destillat nicht nachweisbar)
Geruch	schwach, anilinartig	—	geruchlos
Pikrat	gelbweisse, schräg abgeschnittene Prismen (Schmp. 139°)	—	krist. aus Sprit in abgeschrägten rhomb. Tafeln (Schmp. 148°)
Chloroplatinat	(Krist. mit 4 Mol. H_2O)	gelber Niederschlag in konz. salzsaurer Lösung mit Platinchlorid. Gelbrote Prismen aus konz. Salzsäure mit $4H_2O$. Beim Waschen des Salzes mit Wasser wird es durch Dissoziation weiss. (Angabe: bei 180° schon geschmolzen.)	Beim Zusammengiessen der stark salzsauren Lösung der Base und Platinchlorid fällt nichts aus. Beim Eindunsten dieser Lösung im Vacuum: gelbrote Kristalle. Kristallisiert aus Sprit. Zers.-punkt 218°

Es handelt sich nun darum, festzustellen, ob das von mir gefundene Diphenyltriazol mit dem von den genannten Autoren dargestellten 1.5-Diphenyltriazol identisch sei oder nicht; in letzterem Falle konnte die Konstitution meines Triazolderivates mit zwingender Notwendigkeit nur die durch die Formel I (Seite 55) ausgedrückte sein. Leider konnte dieser Vergleich nicht durch ein authentisches Vergleichspräparat ausgeführt werden, da Herr Professor Cleve von dem gewünschten Diphenyltriazol eine Probe mir nicht zur Verfügung stellen konnte, andererseits eine Darstellung sich auf beiden Wegen als zu umständlich erwies. Es blieb also nur eine exakte Vergleichung der Eigenschaften beider Körper übrig. Dass die Schmelzpunkte nahe aneinander liegen (91° bezw. 96—97°), macht die Identität durchaus nicht wahrscheinlich, da bei anderen (sauerstoffreien) Isomeren von Derivaten des Triazols dieses Naheliegen der Schmelzpunkte häufig ist. Zur Vergleichung und besseren Übersicht bediene man sich vorstehender Tabelle.

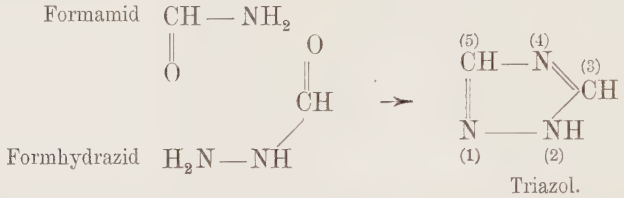
Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass der von Young bezw. Cleve beschriebene Körper vom Schmelzpunkt 91° nicht mit dem von mir erhaltenen Diphenyltriazol vom Schmelzpunkt 96—97° identisch ist, dass also letzterem nur die Konstitution eines 2,5-Diphenyltriazols



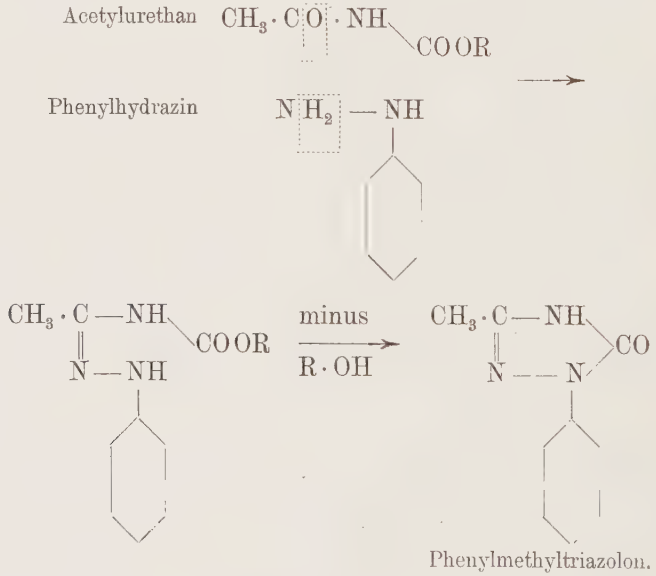
zukommen kann.

Diese Entstehung eines Triazolderivats aus Formylbenzamid und Phenylhydrazin steht durchaus nicht ohne Analogie da.

So bildet sich das einfache Triazol aus Formamid und Formylhydrazin:



Ein anderes Beispiel für eine derartige Triazolbildung bietet die Kondensation von Phenylhydrazin und Acetylurethan nach Andreocci[1]):

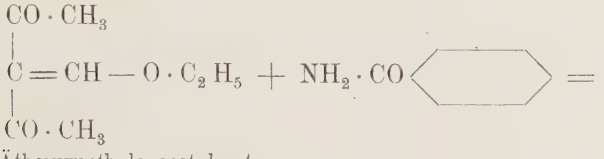


Es bleibt mir nur noch übrig, einige Derivate des Formylbenzamids zu erwähnen, die bereits in der Litteratur beschrieben sind, ohne dass jedoch Formylbenzamid selbst als Ausgangsmaterial verwendet worden wäre.

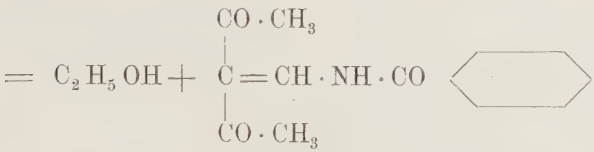
---

[1]) Ber. 22. R. 737 (1889).

Es hat Claisen[1]) aus Äthoxymethylenacetylaceton durch Kondensation mit Benzamid eine Substanz erhalten, welche offenbar die Acetylacetonverbindung des Formylbenzamids darstellt:

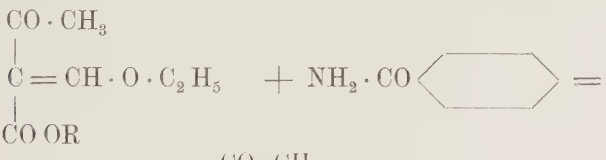


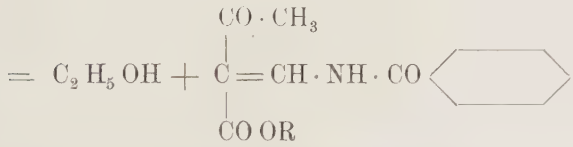
Äthoxymethylenacetylaceton



(Benzamidomethylenacetylaceton)

In ähnlicher Weise hat er auch den Benzamidomethylenacetessigäther aus Benzamid und Äthoxymethylenacetessigäther dargestellt:





dessen Verwandtschaft mit Formylbenzamid nach dem vorher Dargelegten ohne weiteres verständlich ist.

[1]) Ann. 297. 8 (1897).

Experimenteller Teil.

I. Darstellung von Methylolbenzamid.

$$\rangle \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$$

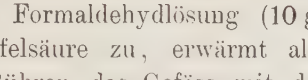
Das zu meinen Versuchen verwendete Methylolbenzamid wurde nach der Methode von Einhorn und Bischkopff[1]) durch Kondensation von Benzamid mit Formaldehyd in alkalischer Lösung gewonnen:

70 g Benzamid werden mit einer Lösung von 2 g Kaliumcarbonat in 70 g Wasser übergossen, dann 45 g einer 40%igen käuflichen Formaldehydlösung zugegeben und der Kolbeninhalt auf dem Wasserbad unter Umschütteln erwärmt, bis Lösung erfolgt, was in kurzer Zeit der Fall ist. Nach dem Erkalten, vollständig erst nach 24 Stunden, scheidet sich die Methylolverbindung in sechsseitigen Tafeln ab. Hat man die harte Kristallmasse zerkleinert, abgesaugt und abgepresst, so kristallisiert man sie aus stark verdünntem Alkohol um, worauf das Produkt meist völlig rein ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 104—6° (unscharf). Die Ausbeute an Rohprodukt ist fast quantitativ, an reinem Produkt erhält man etwa 80—85% der Theorie. Eine zur Kontrolle der Reinheit des einmal umkristallisierten Körpers angestellte Stickstoffbestimmung ergab 9,50% N, während sich für $C_8H_9NO_2$ 9,27% N berechnen. Die Verbindung ist in Alkohol und Essigäther ziemlich leicht löslich, schwerer hingegen in Wasser. In Chloroform, Benzol und Ligroïn löst sie sich beim Erwärmen auf und kristallisiert beim Erkalten wieder aus. In Äther ist sie schwer löslich, in Eisessig leicht. Auch aus verdünnter Essigsäure lässt sie sich umkristallisieren.

[1]) Privatmitteilung von Herrn Professor Einhorn.

Über seinen Schmelzpunkt im Röhrchen erhitzt, gibt Methylolbenzamid reichlich Formaldehyd ab, was gelegentlich zu seiner Identifizierung dienen kann.

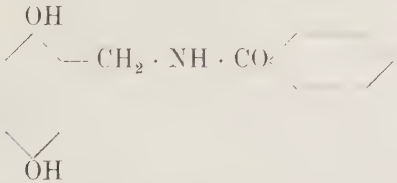
Auch in saurer Lösung kann man Methylolbenzamid gewinnen. Übergiesst man fein gepulvertes Benzamid (5 g) mit überschüssiger Formaldehydlösung (10 g) und fügt 1 g verdünnte Schwefelsäure zu, erwärmt alsdann einige Stunden unter gutem Rühren das Gefäss mit der inneren Handfläche, so geht das Amid völlig in Lösung. Man stumpft alsdann die Säure mit Natriumacetat ab und verdünnt mit Wasser, wobei ein Öl ausfällt, das mit Wasser gewaschen wird. Es riecht stark nach Formaldehyd und wird in Äther aufgenommen. Nach dem freiwilligen Abdunsten des Äthers hinterbleibt wieder das Öl, welches vielleicht aus Dimethylolbenzamid



besteht, jedoch nicht rein zu erhalten ist; wäscht man es abwechselnd mehrmals mit Wasser und lässt es an der Luft stehen, so verliert es allmählich Formaldehyd und geht in Monomethylolbenzamid über.

II. Kondensation von Methylolbenzamid mit Phenolen.

2,5-Dioxy-N-benzoylbenzylamin.

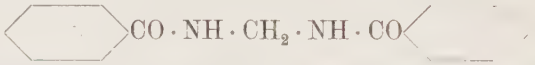


1,1 g Hydrochinon und 1,5 g Methylolbenzamid (je 1 Mol.) werden in wenig 96%igem Alkohol gelöst, dann unter Abkühlung 1 ccm konzentrierte wässerige Salzsäure hinzugegeben. Am andern Tage findet bereits eine Abscheidung von Kriställchen

statt, nach weiteren 8—10 Tagen saugt man das Ausgefallene scharf ab. Da der Körper in den üblichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, wurde er mehrmals mit reichlichen Mengen Sprit ausgekocht, worauf er unverändert bei 270° u. Z. schmolz.

Die Verbindung löst sich völlig in verdünnter Natronlauge auf, kann jedoch daraus mit Salzsäure auch bei schnellem Arbeiten und Abkühlen nur als nicht kristallisierendes Harz erhalten werden.

Die Ausbeute des mit Alkohol gereinigten Produktes beträgt nur 17—22% der Theorie. Erwärmt man die alkoholisch-salzsaure Lösung der Komponenten kurze Zeit auf dem Wasserbad, so wird die Ausbeute nicht erhöht, vielmehr erhält man grössere Mengen Methylendibenzamid



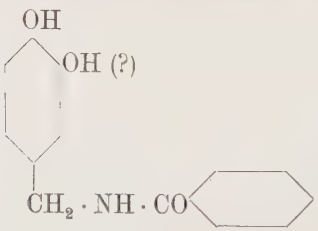
vom Schmelzpunkt 218—19°. Dieser als Hipparaffin[1]) bekannte Körper entsteht häufig aus Methylolbenzamid durch Abspaltung von CH_2O und Wasser, wenn man seine salzsaure Lösung einige Zeit erwärmt.

Analyse des Hydrochinonderivats:

0,1418 gaben 0,3591 CO_2 und 0,0731 H_2O.

Für $C_{14}H_{13}O_3N$	Ber.	Gef.
C	69,13%	69,07%
H	5,35%	5,73%.

o-Dioxy-N-benzoylbenzylamin.



[1]) Vgl. Kraut, Ann. 258. 109 (1890); Pulvermacher, Ber. 25. 311 (1892).

Äquimolekulare Mengen Methylolbenzamid (1,5 g) und Brenzkatechin (1,1 g) wurden in Sprit gelöst, kalt mit 1 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und das nach mehreren Tagen ausgeschiedene Produkt abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Der neue Körper ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, ebenso in Eisessig und Wasser, fast unlöslich in Benzol, kann jedoch aus 50%iger Essigsäure umkristallisiert werden. Aus Alkohol scheidet er sich beim Abkühlen in Flocken ab, die nach kurzem Stehen kristallinisch werden und kleine Nädelchen vom Schmelzpunkt 270° u. Z. bilden. Die Ausbeute ist auch hier nur 28—33% der erwarteten Menge.

Absoluter Alkohol und alkoholische Salzsäure lieferten, als Kondensationsmittel bei der Darstellung angewandt, keine besseren Ausbeuten.

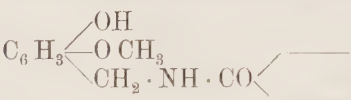
Das neuerhaltene Brenzkatechinderivat löst sich in verdünnter Natronlauge unter allmählicher Braunfärbung von oben her. Beim längeren Aufbewahren schwärzt sich die Verbindung an der der Luft ausgesetzten Oberfläche.

0,1556 gaben 0,3925 CO_2 und 0,0788 H_2O.

Für $C_{14}H_{13}NO_3$	Ber.	Gef.
C	69,13%	68,80%
H	5,35%	5,63%.

Um über die Konstitution dieses Derivats Aufschluss zu erhalten, versuchte ich, dasselbe in Benzoësäure und in Dioxybenzylamin (1,2 oder 2,3) zu spalten. Es erwies sich jedoch die Brenzkatechinverbindung beim Kochen mit Salzsäure unter Atmosphärendruck als beständig, andererseits war das Resultat des Erhitzens mit Salzsäure verschiedener Konzentration im Rohr bei Wasserbadtemperatur eine partielle Verkohlung des Körpers, wobei Benzoësäure und grössere Mengen Salmiak als Produkte einer tiefergehenden Zersetzung auftraten.

o-Oxymethoxy-N-benzoylbenzylamin.



3 g Methylolbenzamid und 2,5 g Guajacol (je 1 Mol.) werden in Alkohol gelöst und unter Kühlung etwa 1 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugegeben. Nach 4—5 Tagen erwärmt man noch 10 Minuten gelinde auf dem Wasserbad und lässt im Vacuum freiwillig den Alkohol verdunsten. Das zurückbleibende Öl wird mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, von unverändertem Methylolbenzamid und etwas Methylendibenzamidab filtriert und die mit Essigsäure neutralisierte Lösung mit Wasserdampf destilliert, bis der Geruch nach Guajacol verschwunden ist. Im Kolben bleibt ein Öl zurück, das bald erstarrt. Das Rohprodukt wird auf Ton getrocknet und mehrmals aus Benzol umkristallisiert. Schmelzpunkt 148°.

Die Ausbeute ist nach diesem Verfahren nur der vierte Teil der berechneten Menge.

Die Guajacolverbindung kristallisiert aus Benzol in kleinen Nadeln, beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung in derben, rhombischen Tafeln, die zu Rosetten gruppiert sind. Sie ist völlig löslich in Natronlauge, bei gewisser Konzentration scheidet sich jedoch oft ein Natronsalz in weissen Flocken ab.

Das Guajacolderivat ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Es ist geruchlos und gibt die Eisenchloridreaktion des Guajacols nicht mehr.

0,1606 gaben 0,4114 CO_2 und 0,0835 H_2O.

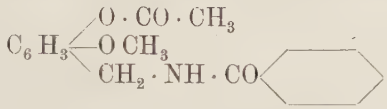
Für $C_{15}H_{15}O_3N$	Ber.	Gef.
C	70,04%	69,86%
H	5,84%	5,78%.

Ein Kondensationsprodukt von Methylolbenzamid und Acetylguajacol

$$C_6H_4\begin{cases}—O\,CH_3\\—O—CO\cdot CH_3\end{cases}$$

in analoger Weise zu erhalten, gelang mir nicht. Dagegen liess sich das eben beschriebene Guajacolderivat leicht acetylieren.

Acetylderivat des o-Oxymethoxy-N-benzoylbenzylamins.



1 g des Guajacolderivats vom Schmelzpunkt 148° werden in ca. 10 g Essigsäureanhydrid warm gelöst und 1 g wasserfreies Natriumacetat hinzugegeben. Man kocht nun unter Rückfluss 20 Minuten und presst die nach dem Erkalten festgewordene Masse gut ab, verreibt sie dann mit Wasser und Natronlauge zur Entfernung des Natriumacetats und etwa unveränderten Guajacolderivats, filtriert und trocknet auf Ton. Die eingedunstete Mutterlauge liefert nur geringe Mengen unreiner Substanz. Ausbeute 1,05 g statt 1,1 g.

Die Acetylverbindung ist, so dargestellt, fast rein und schmilzt, aus Essigäther umkristallisiert, bei 161°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigäther, Chloroform, dagegen schwer löslich in Äther und Gasolin. Sie kristallisiert in rhombischen Tafeln.

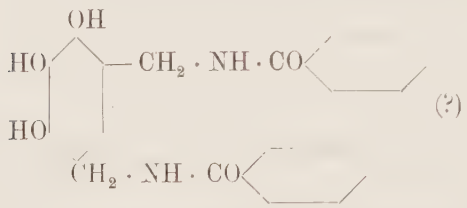
Die Acetylierung des Guajacolderivats mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gelang nicht, da ich hierbei nur zu teilweise verschmierten Produkten gelangte.

0,1323 gaben 0,3297 CO_2 und 0,0702 H_2O.

Für $C_{18}H_{15}O_4N$	Ber.	Gef.
C	68,23%	67,96%
H	5,69%	5,90%.

Trioxy-N-dibenzoylxylylendiamin.

(Pyrogalloldimethylen-N-dibenzoyldiamin.)



Als ich äquimolekulare Mengen Methylolbenzamid und Pyrogallol in 96%igem Alkohol löste, dann unter Kühlung 1 ccm alkoholische Salzsäure hinzugab, am anderen Tage das abgeschiedene Kondensationsprodukt absaugte, erhielt ich einen Körper mit einer Ausbeute von 15% der Theorie, dessen Analyse mir bewies, dass zwei Moleküle Methylolbenzamid in den Kern eines Moleküls Pyrogallol eingegriffen haben mussten. Ich wendete nun in der Folge die Komponenten in diesem Mengenverhältnisse an, wobei sich am anderen Tage meist aus der alkoholisch-salzsauren Lösung ein Öl abgeschieden hatte. Alsdann erwärmte ich den Kolbeninhalt noch eine Viertelstunde gelinde auf dem Wasserbad und verdunstete den Alkohol im Exsikkator. (Es erwies sich, dass alkoholisch-salzsaure Lösungen, die Methylolbenzamid enthalten, nicht auf dem Wasserbad eingedunstet werden dürfen, da sich bei der steigenden Konzentration der Salzsäure eine Zersetzung durch Geruch nach Benzoësäureester bemerkbar macht und Methylendibenzamid auftritt.) Der so erhaltene etwas schmierige Körper wird zur Entfernung von überschüssigem Pyrogallol öfters mit Wasser gewaschen, wobei er ganz fest wird. Ausbeute etwa 34% vom reinen Produkt (aus Sprit umkristallisiert). Der Schmelzpunkt der Pyrogallolverbindung liegt bei 199°; sie bildet kleine farblose Prismen oder verfilzte Nädelchen und ist in verdünnter Natronlauge löslich; die alkalische Lösung färbt sich an der Luft sofort tief violett bis braun.

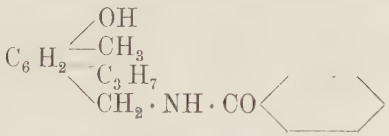
Das Pyrogallolderivat ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Benzol. Als

Kristallisationsmittel dient Alkohol, dem man etwas Benzol zusetzt.

0,1611 gaben 0,3969 CO_2 und 0,0767 H_2O.
0,1689 „ 11,0 ccm N (17,5°, 719 mm).

		Ber.	Gef.
Für $C_{14}H_{13}O_4N$			
	C	64,86%	—
	H	5,02%	—
	N	5,41%	—
Für $C_{22}H_{20}O_5N_2$			
	C	67,35%	67,19%
	H	5,10%	5,29%
	N	7,14%	7,13%.

Methylisopropyloxy-N-benzoylbenzylamin.



Äquimolekulare Mengen Methylolbenzamid (4 g) und Thymol (4 g) werden in Sprit gelöst, unter Kühlung mit 2,5 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und nach mehrtägigem Stehen etwa 20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Dann verdünnt man mit Wasser, extrahiert das abgeschiedene trübe Öl mit Äther und entzieht der ätherischen Lösung das Thymolderivat, sowie unverändertes Thymol durch mehrmaliges Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge. Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure neutralisiert, wobei sich die neue Verbindung in weissen Flocken abscheidet, etwa überschüssige Säure mit Natriumacetat abgestumpft und unverändertes Thymol mit Wasserdampf übergetrieben. Das zurückbleibende Öl wird nach dem Erkalten hart und fest. Man zerkleinert das Produkt, saugt es ab, trocknet es auf Ton und kristallisiert es mehrmals aus verdünntem Alkohol um. Ausbeute 62% der Theorie. Das neue Thymolderivat bildet meist feine Nädelchen vom Schmelz-

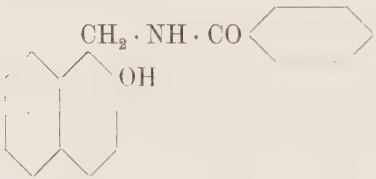
punkt 168—69°, die in Wasser fast unlöslich sind, leicht löslich dagegen in Alkohol und Essigäther, schwerer in kaltem Benzol, schwer in Ligroïn. Es kann auch aus Benzol umkristallisiert werden.

In Natronlauge ist es völlig löslich. Es besitzt nur schwachen, an Thymol erinnernden Geschmack.

0,1140 gaben 0,3175 CO_2 und 0,0731 H_2O
0,2290 „ 10,5 ccm N (19°, 723 mm).

Für $C_{18}H_{21}O_2N$	Ber.	Gef.
C	76,32%	75,96%
H	7,42%	7,12%
N	4,95%	5,12%

β-Oxy-naphto-N-benzoylbenzylamin.



Ich erhielt diese Verbindung, indem ich äquimolekulare Mengen β-Naphtol und Methylolbenzamid unter guter Kühlung in die fünffache Menge konzentrierte Schwefelsäure eintrug und in der Kälte bis zur völligen Lösung verrieb. Da sich auf diesem Wege jedoch bei längerem Stehen grössere Mengen Naphtolsulfosäuren bilden, versuchte ich die Kondensation mit Salzsäure, die auch sehr gut gelang:

5 g β-Naphtol und 5,2 g Methylolbenzamid wurden in Sprit gelöst und mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Schon nach zwei Stunden hatte sich eine weisse Masse abgeschieden, die abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen wurde. Die Mutterlauge wurde im Exsikkator eingedunstet, der Rückstand mit verdünnter Natronlauge aufgenommen und nach dem Filtrieren mit verdünnter Salzsäure gefällt. Das Abgeschiedene wurde mit der oben erhaltenen Hauptmenge vereinigt, auf

Ton getrocknet und aus Essigäther unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Man erhält so farblose, stark lichtbrechende Prismen, die bei 186° schmelzen. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die β-Naphtolverbindung ist unlöslich im Wasser, leichter löslich in Alkohol und Essigäther. Sie bildet ein in Natronlauge schwer lösliches Natronsalz, das aber durch Wasserzusatz in Lösung geht.

Bei der Leichtigkeit, mit der die Kondensation sich vollzieht, ist es sehr wahrscheinlich, dass die Methylolgruppe in die stark aufgelockerte α-Stellung des Naphtols eingegriffen hat.

I. 0,3127 gaben 0,8940 CO_2 und 0,1543 H_2O
II. 0,2704 „ 0,7724 „ „ 0,1380 „
0,2362 „ 11,16 ccm N (18,3°, 718 mm).

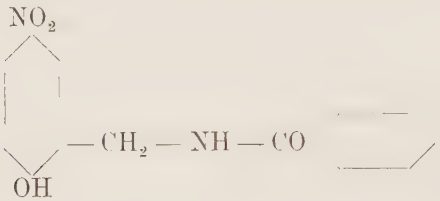
Für $C_{18}H_{15}O_2N$	Ber.	Gef. I.	Gef. II.
C	77,98%	77,97%	77,90%
H	5,41%	5,48%	5,67%
N	5,05%	5,14%	—

Durch Abspaltung von Benzoësäure aus dem eben beschriebenen β-Naphtolderivat zum Oxynaphtobenzylamin und anderen Körpern der Naphtalinreihe zu gelangen, glückte mir nicht, da die Naphtolverbindung sowohl im Rohr bei verschiedenen Temperaturen mit Salzsäure verschiedener Konzentration, als auch beim Erwärmen damit unter gewöhnlichem Druck unter Bildung eines violetten Farbstoffs tiefer zersetzt wurde, der in Wasser unlöslich war, und von Alkalien völlig farblos gelöst, von Säuren daraus unverändert wieder abgeschieden wurde. Seine Löslichkeit ist für die üblichen organischen Lösungsmittel äusserst gering. Daneben traten in der wässrig-sauren Lösung erhebliche Mengen Chlorammonium auf. Auch alkoholische Salzsäure und Bromwasserstoffsäure wirkten auf die Naphtolverbindung nur in diesem Sinne ein, während überschüssige Natronlauge aus ihr Ammoniak

entwickelte. Kochen mit Eisessig bewirkte anscheinend keine Veränderung.

Kondensation von Methylolbenzamid mit p-Nitrophenol.

(m-Nitro-o-oxy-N-benzoylbenzylamin.)



1 g p-Nitrophenol (1 Mol.) wird in 5 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, dann 1 g feingepulvertes Methylolbenzamid (1 Mol.) langsam unter guter Kühlung eingetragen und bis zur Lösung verrieben. Die Lösung darf während der Operation nicht nach CH_2O riechen. Nach zweitägigem Stehen giesst man auf Eiswasser, rührt gut um und saugt das gelbliche Kondensationsprodukt ab. Zur Entfernung von hartnäckig anhaftender Schwefelsäure verreibt man es in einer geräumigen Reibschale mit Wasser und presst wieder gut ab. Nach dem Trocknen auf Ton wird es aus Aceton umkristallisiert. Die Ausbeute an reinem Produkt schwankt zwischen 80 und 88 % der Theorie.

Kleine, verfilzte, schwach gelbliche bis graugelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 217—18°. Der Körper ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton. Natronlauge nimmt ihn mit gelber Farbe auf.

Ein Versuch, ihn im Röhrchen zu destillieren, gelang, indem das festgewordene Destillat sich in Natronlauge völlig löste und einen nur um einige Grade tieferen Schmelzpunkt zeigte.

0,2154 gaben 0,4912 CO_2 und 0,0904 H_2O

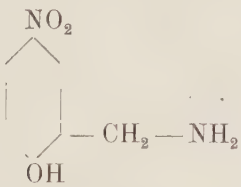
0,2470 „ 22,9 ccm N (16°, 714 mm).

Für $C_{14}H_{12}N_2O_4$	Ber.	Gef.
C	61,76%	62,21%
H	4,41%	4,66%
N	10,29%	10,14%

Aus Benzamid und p-Nitrophenol mit Formaldehyd bezw. Trioxmethylen in konzentrierter Schwefelsäure den oben beschriebenen Körper zu erhalten, ist mir nicht gelungen. Auch als ich Methylolbenzamid mit p-Nitrophenol (unter Zugabe von Chlorzink) zusammenschmolz, oder beide in alkalischer Lösung erwärmte, erhielt ich kein Kondensationsprodukt. Dasselbe Resultat lieferte konzentrierte Salzsäure in der Kälte, oder alkoholische Salzsäure.

Spaltung des m-Nitro-o-oxy-N-benzoylbenzylamins.

(m-Nitro-o-oxybenzylamin.)



10 g des im vorigen beschriebenen Kondensationsprodukts werden im Einschmelzrohr mit ca 25 g konzentrierter Salzsäure übergossen, so dass völlige Benetzung stattfindet. Nach dem Schliessen der Röhre erhitzt man sie drei Stunden auf etwa 120°. Erkaltet, ist sie von Benzoësäure erfüllt, von der man nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltriert. Die saure Lösung wird nun zur völligen Entfernung von Benzoësäure mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und dann auf dem Wasserbad eingedunstet. Es hinterbleibt das gelbliche, salzsaure Salz des Nitrooxybenzylamins, welches, in wenig Salzsäure heiss gelöst, durch Abkühlen und Einleiten von HCl-Gas leicht rein gewonnen werden kann.

Einfacher jedoch ist es, das Nitrooxybenzoylbenzylamin mit Salzsäure unter Rückfluss zu kochen, wobei man das lästige Einschmelzen vermeidet. Man löst es in alkoholischer Salzsäure und kocht unter gutem Rückfluss und Quecksilberverschluss 12—15 Stunden, indem man dazwischen mehrmals unter Abkühlung die Flüssigkeit mit gasförmiger Salzsäure sättigt. Alkoholische Salzsäure erwies sich als notwendig, weil der zu spaltende Körper wenig von wässeriger Salzsäure benetzt wird und durch die gleichzeitige Veresterung der Benzoësäure die Spaltung wesentlich beschleunigt wird. Nach dem Erkalten dunstet man den Alkohol ab, nimmt mit Wasser auf, äthert erschöpfend aus und verdunstet zur Trockne. Man erhält so das salzsaure Nitrooxybenzylamin in gelblichen Nadeln. Es schmilzt rein bei 250° u. Z.

Zur Darstellung der freien Base kann das Rohprodukt direkt verwendet werden. Man löst es in wenig Wasser und fällt mit Sodalösung die gelbe Base aus, die aus viel heissem Wasser in goldgelben Nädelchen oder Blättchen kristallisiert und ebenfalls bei 250° u. Z. schmilzt. Sie ist leicht löslich in Alkohol.

0,1606 gaben 0,2926 CO_2 und 0,0730 H_2O.

0,2381 „ 35,40 ccm N (18°, 719 mm).

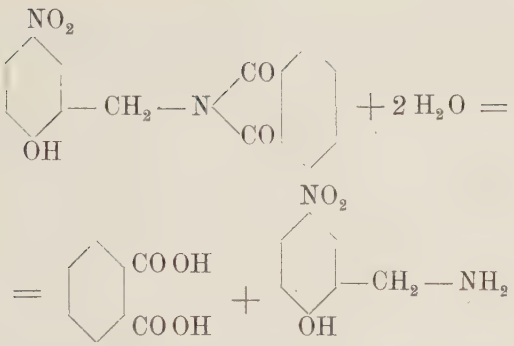
Für $C_7H_8O_3N_2$	Ber.	Gef.
C	50,00 %	49,69 %
H	4,76 %	5,05 %
N	16,66 %	16,22 %

Die eben beschriebene Base ist von Tscherniac[1]) durch Abspaltung von Phtalsäure aus dem Kondensationsprodukt von Diphtalimidodimethyläther oder Oxymethylphtalimid mit p-Nitrophenol[2]) beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 180° erhalten worden:

---

[1]) D. R. P. 134979. C. 1902 II. 1084.

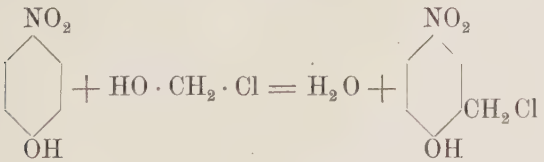
[2]) Vgl. Seite 29.



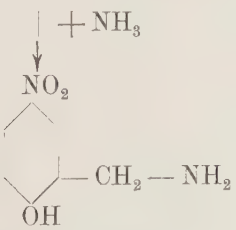
m-Nitro-o-oxybenzylamin.

Diese Base wird beschrieben als ein in goldglänzenden, flachen Nädelchen kristallisierender Körper, der bei 253° u. Z. schmilzt und aus verdünntem heissem Ammoniak sich in obiger Form abscheidet.

Ich hatte nun die Absicht, aus p-Nitrophenol und Chlormethylalkohol nach einer Patentschriftangabe[1]) das der eben beschriebenen Benzylaminbase entsprechende Benzylchlorid zu bereiten, eventuell aus demselben die genannte Base durch Umsetzung mit NH_3 zu erhalten:



m-Nitro-o-oxybenzylchlorid



m-Nitro-o-oxybenzylamin

[1]) C. 1902 II. 81.

Ich lasse hier zuerst meine Versuche, den Chlormethylalkohol $Cl \cdot CH_2OH$ darzustellen, folgen.

Nach der Vorschrift von Mercklin und Lösekann[1]) leitete ich unter Kühlung Salzsäuregas in käufliche Formaldehydlösung. Nach etwa einer Stunde schied sich auf der Flüssigkeit ein weissliches, trübes Öl ab (nach den genannten Autoren ein Gemenge von $Cl \cdot CH_2OH$ und $Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2OH$, Oxychlormethyläther). Nach mehrstündigem Einleiten wurde das untersinkende Öl klar und sollte nun zum grossen Teil aus $Cl \cdot CH_2OH$ bestehen. Nach der Sättigung des Kolbeninhalts wurde das Öl im Scheidetrichter abgelassen und, bei einer Darstellung nach Lösekann, nach dem Trocknen über Natriumsulfat im trockenen HCl-Strom destilliert. Die ganze Menge des Öls ging jedoch unter 100° über, während Lösekann als Siedepunkt für $Cl \cdot CH_2OH$ 160—170° angibt. Dasselbe Resultat erhielt ich, als ich das abgelassene Öl ohne weiteres oder nach dem Trocknen über Natriumsulfat ohne HCl-Strom destillierte.

Auch eine Abänderung des Verfahrens durch zeitweises Erwärmen der CH_2O-Lösung auf dem Wasserbad und folgendes Abkühlen bei ununterbrochener HCl-Zuleitung bewirkte bei der Destillation kein Steigen des Siedepunkts, während deren sich stets grössere Mengen Trioxymethylen abschieden. Allem Anscheine nach, wie auch Litterscheid und Thimme[2]) der Ansicht sind, kann Chlormethylalkohol überhaupt nicht, besonders nicht im HCl-Strom destilliert werden.

Ich suchte nun mit dem rohen Einwirkungsprodukt von HCl auf CH_2O die Kondensation mit p-Nitrophenol zu bewerkstelligen.

Nach der oben angeführten Patentvorschrift löst man zehn Teile p-Nitrophenol in acht Teilen Chlormethylalkohol und versetzt mit fünf Teilen Chlorzink. Die sich spontan erwärmende Mischung lässt man längere Zeit stehen und isoliert

[1]) Ber. 25. Ref. 92 (1902).
[2]) Ann. 334. 1 (1904).

nach 24 Stunden das gebildete Nitrooxybenzylchlorid durch Absaugen des entstandenen Kristallbreies. Durch Kristallisation aus Benzol erhält man es in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 132°.

In dieser Vorschrift sind vor allem bezüglich der Arbeitstemperatur, dann über das Auftreten von Nebenprodukten keine Angaben gemacht. Es hat sich gezeigt, dass diesen beiden Faktoren grosse Bedeutung zukommt.

In zehn Teile[1]) des rohen Chlormethylalkohol-Öles wurden zehn Teile feinst gepulvertes p-Nitrophenol eingetragen und bis zur Lösung verrieben. Hierauf versetzt man unter guter Kühlung mit kleinen Portionen Chlorzink (ca. 17—20 Teilen), bis nach etwa einer Viertelstunde die Flüssigkeit sich zu erwärmen beginnt und sich plötzlich in eine weissgelbe Masse verwandelt. Die Temperatur darf hierbei keinenfalls über 40° steigen. Nach eintägigem Stehen wird die Masse mit kaltem Wasser verrieben, abgesaugt und auf Ton getrocknet. Das Nitrooxybenzylchlorid ist schwer zu reinigen, am besten durch Ausziehen des Produkts mit Benzol oder Äther, in welchem die Verunreinigungen schwerer löslich sind. Als Schmelzpunkt wurde 128° gefunden. Es bildet fast farblose Tafeln (aus Benzol). Als echtes Benzylhalogenid hat es die Eigenschaft, die Haut und die Conjunctiva äusserst zu reizen.

Als Nebenprodukt trat stets in grösserer Menge ein halogenfreier Körper auf, der bei 148° schmolz und aus Alkohol gut kristallisierte. Aus viel heissem Wasser schied er sich in feinen Nadeln ab und war, wenn auch schwer, mit Wasserdampf flüchtig. Sein Auftreten ist in der angeführten Patentvorschrift nicht erwähnt.

Die Analyse ergab:

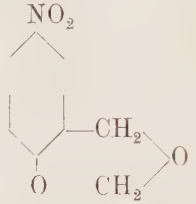
0,1206 Substanz, 0,2336 CO_2 und 0,0418 H_2O.

Gefunden: 52,83% C und 3,85% H.

Ich konnte danach die Verbindung identifizieren mit dem

[1]) Statt acht Teilen wegen der anhaftenden Feuchtigkeit.

von Borsche und Berkhout[1]) neuerdings beschriebenen 5-Nitrosaligeninmethylenäther,



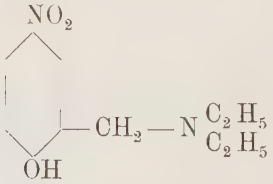
für welchen sich 53,04% C und 3,87% H berechnen.

Eine Mischprobe mit einer Substanz, die nach den Angaben der Autoren aus p-Nitrophenol, Formaldehyd und verdünnter Schwefelsäure dargestellt war, ergab den Schmelzpunkt 148° und somit die Identität.

Das Chloratom des Nitrooxybenzylchlorids nun gegen die Amidogruppe auszutauschen, ist mir auf allen eingeschlagenen Wegen nicht gelungen. Durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak, Kochen in Benzollösung unter Einleiten von NH_3-Gas, desgleichen in Xylollösung, Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak oder mit Ammoniumcarbonat im Einschmelzrohr ergab teils unverändertes Chlorid, teils andere nicht basische unreine Verbindungen. Auch Versuche, nach der Reaktion von Gabriel[2]) das Chloratom mittels Phtalimidkalium durch NH_2 zu ersetzen, schlugen fehl.

Umsetzung des Nitrooxybenzylchlorids mit Diäthylamin.

(N-diäthyl-m-nitro-o-oxybenzylamin.)



[1]) Ann. 330. 81 (1904).

[2]) Ber. 21. 566 (1888) und Ber. 22. 427 (1889).

1 g Nitrooxybenzylchlorid (1 Mol.) wurde mit 0,72 g Diäthylamin (2 Mol.) in absolutem Alkohol oder Benzol unter Wasserausschluss und Rückfluss ca. sechs Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, die gelbbraune Lösung eingedunstet, das zurückbleibende Öl mit Wasser zur Entfernung von salzsaurem Diäthylamin ausgelaugt, wobei es zu einem gelben Kristallbrei erstarrt. Zur Reinigung wird das abgesaugte Produkt in verdünnter Salzsäure gelöst, diese Lösung mit Kaliumcarbonatlösung versetzt, worauf die Base sich als gelbes Öl abscheidet, das bald fest wird. Sie kann aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert werden und bildet so hellgelbe, zentimeterlange Nadeln vom Schmelzpunkt 68—69°. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Die Ausbeute beträgt etwa 78% der Theorie (gereinigtes Rohprodukt).

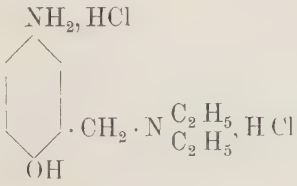
Das Chlorhydrat kristallisiert aus Sprit in derben, farblosen Kristallen. Leicht löslich in Sprit und in Wasser. Schmelzpunkt 197° u. Z.

0.2383 gaben 0,5136 CO_2 und 0,1470 H_2O.
0.1880 „ 20,3 ccm N (11,5°, 713 mm).

Für $C_{11}H_{16}O_3N_2$	Ber.	Gef.
C	58,93%	58,78%
H	7,14%	6,85%
N	12,50%	12,07%.

Reduktion des Nitrooxy-N-diäthylbenzylamins.

Als ich versuchte, die eben beschriebene Base mit Zinn und Salzsäure zu reduzieren und so das m-Amido-o-oxy-N-diäthylbenzylaminchlorhydrat



zu erhalten, resultierte nach dem Verdünnen mit Wasser, Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Eindunsten im Vacuum ein Chlorhydrat, das mehrmals aus einem Gemenge von Methylalkohol und Essigäther umkristallisiert wurde und bei 227° u. Z. schmolz. Es konnte jedoch nicht rein erhalten werden, denn bei der Analyse lieferte es keine auf obige Formel stimmenden Zahlen. Kristallalkohol oder ähnliches konnte nicht nachgewiesen werden.

I. 0,2076 gaben (mit Bleichromat verbrannt) 0.3804 CO_2 und 0,1327 H_2O.

II. 0,1897 gaben (mit Bleichromat verbrannt) 0.3471 CO_2 und 0,1236 H_2O.

I. 0,1904 gaben 15,3 ccm N (10,5°, 714 mm).

II. 0,1981 „ 15,7 ccm N (8°, 726 mm).

I. 0,2180 „ 0,2005 Ag Cl (nach Carius).

II. 0,1190 „ 0,1070 Ag Cl (durch Fällen mit $AgNO_3$ + HNO_3).

(Zu den Analysen I und II wurde Substanz verschiedener Darstellung verwendet.)

Für $C_{11}H_{20}ON_2Cl_2$	Ber.	Gef.	
C	49,44%	I. 49,97%	II. 49,90%
H	7,49%	7,10%	7.24%
N	10,49%	9,01%	9,14%
Cl	26,59%	22,76%	22.25%.

Die freie Base konnte als Öl durch Versetzen der konzentrierten Lösung des Chlorhydrats mit festem K_2CO_3 nach dem Überschichten mit Äther gewonnen werden, war jedoch nicht zur Kristallisation zu bringen. Nach zweimonatigem Stehen lieferte sie, in verdünnter Salzsäure aufgenommen, das ursprüngliche Salz vom Schmelzpunkt 227° zurück.

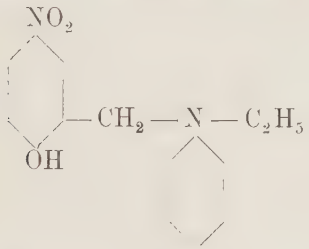
Es wurde auch das Pikrat dargestellt und analysiert. Dasselbe entsteht aus der konzentrierten Lösung des Chlorhydrats durch Fällen mit wässeriger Pikrinsäurelösung. Fünfmal aus Alkohol umkristallisiert, schmolz es konstant bei 148°.

0,0978 gaben 14,9 ccm N (12°, 711 mm).

Für $C_{28}H_{24}O_{15}N_8$ (1 Mol. Base + 2 Mol. Pikrinsäure)

	Ber.	Gef.
N	17,18 %	16,91 %.

Nitrooxy-N-phenyläthylbenzylamin.

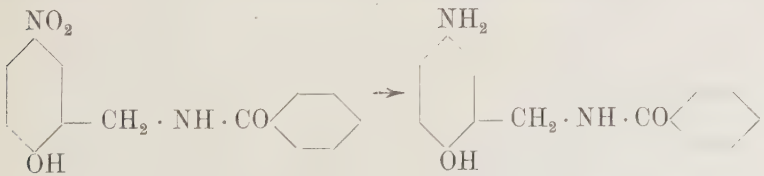


1 g Nitrooxybenzylchlorid (1 Mol.) und 3 g frisch destilliertes Monoäthylanilin (2 Mol.) werden in Benzol mehrere Stunden gekocht. Alsdann verjagt man Lösungsmittel und überschüssiges Amin mit Wasserdampf, saugt das nach dem Erkalten festgewordene Produkt ab und löst es in verdünnter Salzsäure. Die filtrierte Lösung wird mit Kaliumcarbonat gefällt und die trockene Base aus Alkohol umkristallisiert. Sie bildet gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 126° (Sinterung 122°) und ist ziemlich schwer in Alkohol löslich. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug nur 32 %.

0,1598 gaben 0,3872 CO_2 und 0,0833 H_2O.

Für $C_{15}H_{16}O_3N_2$	Ber.	Gef.
C	66,17 %	66,08 %
H	5,88 %	5,76 %.

Reduktion des Kondensationsprodukts von Methylolbenzamid und p-Nitrophenol vom Schmelzpunkt 217—18°.



m-Amido-o-oxy-N-benzoylbenzylamin.

10 g p-Nitrophenolkondensationsprodukt werden auf dem Wasserbad mit 15 g Zinn und 50 g konzentrierter Salzsäure möglichst rasch reduziert, bis klare Lösung der organischen Substanz erfolgt ist. Beim raschen Abkühlen scheidet sich meist ein Öl ab, das aus einem Zinndoppelsalz besteht. Nach dem Verdünnen der Lösung mit wenig Wasser und Abstumpfen der Säure mit Natronlauge entzinnt man mit H_2S, prüft das Filtrat auf Abwesenheit von Zinn und verjagt überschüssigen H_2S durch einen CO_2-Strom. Alsdann fällt man die Base, die in Wasser ziemlich schwer löslich ist, mit konzentriertem Ammoniak. Da sie nur unter Zersetzung und Rotfärbung (z. B. aus Holzgeist) umkristallisiert werden kann, löst man sie wieder in wenig Salzsäure und fällt sie nochmals mit Ammoniak, das man langsam zugibt, wobei sich die Verbindung nach Tagesfrist abgeschieden hat, manchmal in derben, farblosen Nadeln. Ausbeute 62%. Die Base schmilzt bei 186°. Sie ist schwer löslich in Wasser, sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Beim Eindampfen mit Salzsäure wird aus ihr Benzoësäure zum Teil abgespalten.

Das salzsaure Salz kristallisiert in Wärzchen beim Eindunsten der salzsauren Lösung der Base im Exsikkator. Es ist farblos, wird aber an der Luft bald bläulich. Es schmilzt unter vorausgehender Sinterung bei 157° u. Z.

Platinchlorid und Goldchlorid wird von ihm in der Kälte bereits reduziert, so dass ich keine Doppelsalze erhalten konnte. Das Pikrat ist schmutzigfarben.

0,2397 g Base gaben 0,6051 CO_2 und 0,1287 H_2O.
0,2338 „ „ „ 23,3 ccm N (16°, 715 mm).

Für $C_{14}H_{14}N_2O_2$	Ber.	Gef.
C	69,42%	68,87%
H	5,79%	5,96%
N	11,57%	10,92%.

Die Analysen wurden mit nicht umkristallisierter Substanz ausgeführt.

Das oben erwähnte Zinndoppelsalz gab, aus wenig Wasser umkristallisiert, folgende Zahlen:

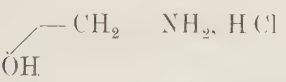
0,2624 gaben 0,0845 SnO_2.

Für $C_{14}H_{14}N_2O_2$, HCl, $SnCl_2$

	Ber.	Gef.
Sn	25,24 %	25,33 %.

---

m-Amido-o-oxybenzylamin (dichlorhydrat)



Erhitzt man das obenbeschriebene Chlorhydrat der benzoylierten Benzylaminbase mehrere Stunden mit konzentrierter Salzsäure unter Rückfluss, filtriert dann von der ausgeschiedenen Benzoësäure ab, und äthert die Lösung noch mehrmals aus, so erhält man in annähernd quantitativer Ausbeute das salzsaure Salz des Amidooxybenzylamins, welches im Vacuum eingedunstet bläuliche bis violette Nadeln bildet. Man löst diese in heisser Salzsäure und leitet unter Kühlung HCl-gas ein, wobei sich das Chlorhydrat in hellgrauen Nädelchen abscheidet, die nicht unter 300° schmelzen und sich an feuchter Luft leicht dunkel färben. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und reduzieren Silberlösung sofort.[1])

Die Isolierung der freien Base gelang mir nicht.

0,2537 gaben (mit Bleichromat verbrannt) 0,3732 CO_2 und 0,1292 H_2O.

0,2860 gaben 33,1 ccm N (13°, 724 mm).

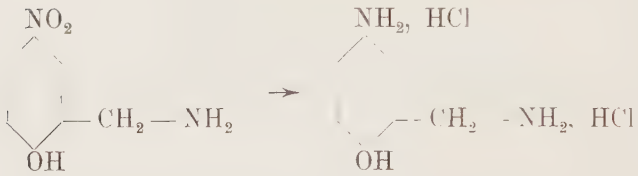
Für $C_7H_{12}ON_2Cl_2$

	Ber.	Gef.
C	39,81 %	40,11 %
H	5,68 %	5,65 %
N	13,27 %	13,02 %

[1]) Eigenschaften als photographischer Entwickler s. S. 38.

Reduktion des m-Nitro-o-oxybenzylamins vom Schmelzpunkt 250°.

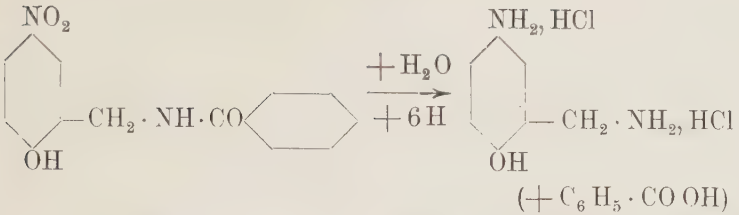
(m-Amido-o-oxybenzylamindichlorhydrat.)



10 g Nitrooxybenzylamin vom Schmelzpunkt 250° (oder sein salzsaures Salz) werden mit 15 g Zinn und 35 g Salzsäure auf dem Wasserbad reduziert. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser wird bei 60° mit H_2S entzinnt, nach dem Entfernen des Schwefelzinns auf dem Wasserbad fast zur Trockne eingedunstet, wobei sich die Lösung tief rot färbt. Nach dem Verdünnen mit Wasser leitet man wieder bei 60° H_2S ein, wodurch unter Abscheidung geringer Mengen Schwefel die Lösung sich völlig entfärbt und der Rest des Zinns ausfällt. (Prüfung des Filtrats auf Zinn!) Die Flüssigkeit wird hierauf im Vacuum mit Siedecapillare eingedampft, worauf man den kurz vorher beschriebenen Körper mit genau denselben Eigenschaften erhält. Das Umkristallisieren aus Salzsäure ist natürlich auch hier anzuwenden. Zum schnellen Absaugen der starken Salzsäurelösungen verwendete ich statt Filtrierpapier nach v. Pechmann[1]) mit konzentrierter Salzsäure getränkte Wollflanellscheibchen.

Es gelang mir ferner, das salzsaure Amidooxybenzylamin direkt aus dem m-Nitro-o-oxy-N-benzoylbenzylamin vom Schmelzpunkt 217—18° durch Spaltung und Reduktion in einer Operation zu erhalten. Ich reduzierte zuerst, weil das gebildete Amidooxybenzoylderivat leichter Benzoësäure abspaltet als die Ausgangsverbindung:

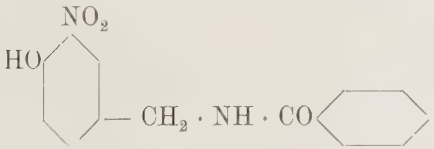
[1]) Ann. 261. 156 (1891).



25 g der Verbindung vom Schmelzpunkt 217—18° werden mit 38 g Zinn und 130 g konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad bis zur Lösung erwärmt, nach 10 Minuten wird die klare Lösung vom Zinn abgegossen, dieses mit konzentrierter Salzsäure nachgewaschen und beide Lösungen zusammen unter Rückfluss im Wasserbad 7—8 Stunden erhitzt, indem man eventuell neue Salzsäure hinzugibt. Alsdann verdünnt man stark, und entzieht der Flüssigkeit die Benzoësäure durch Ausäthern. Nach dem Eindunsten der mit H_2S entzinnten Lösung resultiert so auf einfacherem Weg das Amidooxybenzylaminchlorhydrat in einer Ausbeute von etwa 70% der Theorie.

Kondensation von Methylolbenzamid mit o-Nitrophenol.

(m-Nitro-p-oxy-N-benzoylbenzylamin)



Äquimolekulare Mengen o-Nitrophenol (14 g) und feingepulvertes Methylolbenzamid (15 g) werden in 70 g konzentrierte kalte Schwefelsäure in kleinen Portionen eingetragen und unter Eiskühlung bis zur Lösung verrieben. Nach zwei Tagen wird die Lösung, die etwas gelbe Substanz abgeschieden hat, auf Eis gegossen, wobei das Kondensationsprodukt als anfangs schmierige gelbe Masse, die nach mehrstündigem Stehen fest und sandig wird, ausfällt. Man saugt dann ab,

verreibt sie mit Wasser, trocknet und kristallisiert aus Alkohol mehrmals um. Kleine, verfilzte gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 137°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Löslich in konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure. Alkalien, auch Soda nehmen den Körper mit tief orangeroter Farbe auf.

Er ist geruchlos, mit Wasserdampf nicht spurenweise flüchtig. Das Barytsalz entsteht beim Einengen der alkoholischen Lösung von molekularen Mengen des Körpers und Barythydrats. Es kristallisiert in mikroskopischen, tiefroten Wärzchen.

Ein Ammoniumsalz konnte in trockenem Zustande nicht erhalten werden, da dasselbe beim Eindunsten im Exsikkator dissoziiert.

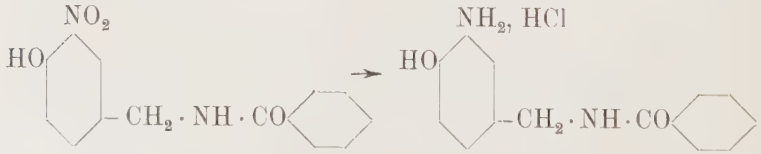
0,2645 gaben 0,5993 CO_2 und 0,1000 H_2O
0,1872 „ 17,3 ccm N (10°, 714 mm).
Für $C_{14}H_{12}N_2O_4$

	Ber.	Gef.
C	61,76%	61,79%
H	4,41%	4,20%
N	10,29%	10,39%

Dieses Kondensationsprodukt aus seinen Komponenten mittels alkoholischer Salzsäure zu erhalten, ist mir nicht gelungen.

m-Amido-p-oxy-N-benzoylbenzylamin(chlorhydrat).

(Reduktion des Kondensationsprodukts von Methylolbenzamid und o-Nitrophenol.)



Die eben beschriebene Verbindung wird mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad rasch reduziert. Nach ca. zehn

Minuten giesst man vom Zinn ab, wobei sich meist beim Abkühlen ein öliges Zinndoppelsalz abscheidet, das bald erstarrt. Man verdünnt mit viel Wasser und entzinnt mit H_2S. Das Filtrat vom Schwefelzinn wird im Vacuum mit Siedecapillare stark konzentriert, wobei sich, bei ungenügender Entzinnung, oft schon in der Wärme das Zinndoppelsalz in weissen Flocken abscheidet. Die Operation wird wiederholt, die zinnfreie konzentrierte Lösung mit Äther überschichtet, mit K_2CO_3 alkalisch gemacht und der Äther sofort mit wenig verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, da die freie Base sich sehr leicht an der Luft oxydiert. Die salzsaure Lösung verdunstet man im Exsikkator neben Ätzkali, wobei das Chlorhydrat, meist etwas rötlich gefärbt, zurückbleibt. Durch Lösen in heissem absolutem Alkohol und successivem Zusatz von Essigäther während des Abkühlens konnte es zwar fast farblos, jedoch nicht völlig kristallinisch erhalten werden. Die Ausbeute beträgt nur etwa 32 % der Theorie.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 215° u. Z. und bildet fast farblose mikroskopische Nadeln. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser.

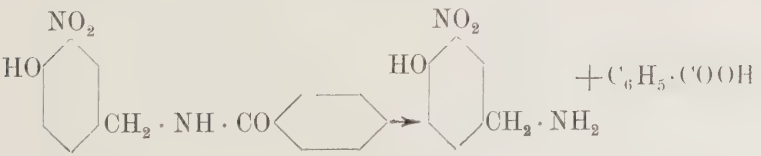
0,1430 gaben 0,3135 CO_2 und 0,0734 H_2O.

Für $C_{14}H_{14}N_2O_2 + HCl$

	Ber.	Gef.
C	60,32 %	59,80 %
H	5,39 %	5,70 %.

m-Nitro-p-oxybenzylamin.

(Spaltung des Kondensationsproduktes von Methylolbenzamid und o-Nitrophenol.)



10 g des Kondensationsproduktes werden im Einschmelzrohr mit konzentrierter Salzsäure durchtränkt und im geschlossenen Rohr während vier Stunden auf ca. 150° erhitzt. Nach dem Erkalten ist der Inhalt erfüllt von den gelben Nadeln des salzsauren Nitrooxybenzylamins und von Benzoësäure; man nimmt ihn mit warmem Wasser auf, verdunstet auf dem Wasserbad zur Trockne und löst wieder in Wasser. Zur Entfernung der Benzoësäure äthert man die Lösung aus, dunstet sie wieder ein und kristallisiert das so erhaltene braungefärbte Chlorhydrat aus wenig heissem Wasser um. Die Mutterlauge ist meist nicht verwendbar. Die Ausbeute beträgt 68% der Theorie. Schmelzpunkt 242° u. Z.

Zur Darstellung der freien Base löst man das Chlorhydrat in lauwarmem Wasser und fällt mit Ammoniak. Der tief orangerote Niederschlag wird in viel Wasser heiss gelöst, wobei er plötzlich unter Hellgelbfärbung aufquillt und beim Kochen sich dann langsam löst. Während der Abkühlung erscheint die Base wieder in dunkelorangeroten, feinen Nädelchen, die bei etwa 115° plötzlich unter Wasserverlust hellgelb werden und bei 225° schmelzen.

Die Base ist schwer löslich in Alkohol und Äther. Sie lässt sich auch aus Amylacetat umkristallisieren.

Die ammoniakalische Mutterlauge der Base enthält, da diese noch als Nitrophenol reagiert und sich in NH_3 zum Teil löst, noch viel Substanz. Man dunstet die Lauge deshalb auf dem Wasserbad ein, wodurch das Ammonsalz völlig dissoziiert wird und kristallisiert den Rückstand aus Wasser um.

[I. 0,1370 (im Exsikkator mehrere Tage aufbewahrt, teilweise verwittert) gaben 0,2330 CO_2 und 0,0686 H_2O.]

II. 0,2000 (nach vierstündigem Trocknen über H_2SO_4) gaben 0,3334 CO_2 und 0,0972 H_2O.

0,1257 gaben 17,5 ccm N (17°, 720 mm).

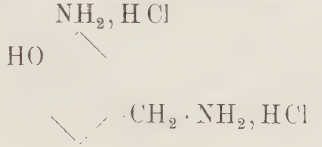
[Für $C_7H_8O_3N_2$

	Ber.	Gef.
C	50,00%	I. 46,38%
H	4,76%	5,56%
N	16,66%	—]

Für $C_7H_8O_3N_2 + H_2O$

	Ber.	Gef.
C	45,16%	II. 45,46%
H	5,38%	5,40%
N	15,05%	15,28%.

m-Amido-p-oxybenzylamin(dichlorhydrat).



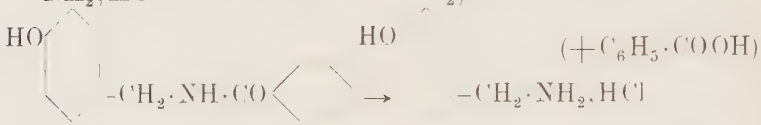
Die eben beschriebene Base oder ihr Chlorhydrat wird mit Zinn und Salzsäure behandelt, wobei sich die Mischung nach kurzer Zeit stark von selbst erwärmt. Man kühlt etwas mit Wasser und erwärmt dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbad. Dann wird vom Zinn in eine Schale abgegossen, die Salzsäure verjagt und dabei die Lösung stark konzentriert. Nach dem Aufnehmen mit viel Wasser befreit man sie vom Zinn mittels H_2S, verdampft die Flüssigkeit zuerst auf dem Wasserbad, dann im Vacuum bei 60°. Das bräunliche bis grünliche Produkt wird in heisser Salzsäure gelöst; dann sättigt man die Lösung unter Abkühlung mit HCl-Gas. Durch Wiederholung dieser Reinigung erhält man hellgraue Kriställchen, die keinen Schmelzpunkt besitzen. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol.

0,2108 gaben (mit Bleichromat verbrannt) 0,3052 CO_2 und 0,1100 H_2O.

Für $C_7H_{12}ON_2Cl_2$

	Ber.	Gef.
C	39,81%	39,49%
H	5,68%	5,80%.

Spaltung des m-Amido-p-oxy-N-benzoylbenzylamins.



Als ich das salzsaure Salz des m-Amido-p-oxy-N-benzoylbenzylamins[1]) unter Rückfluss eine Stunde mit der fünffachen Gewichtsmenge konzentrierter Salzsäure kochte, erhielt ich ein salzsaures Salz, welches im Aussehen etc. völlig mit dem eben beschriebenen Chlorhydrat des m-Amido-o-oxybenzylamins übereinstimmte. Zur Isolierung verdünnt man die Reaktionsmasse mit Wasser, ätherт aus, verdunstet im Vacuum und reinigt das salzsaure Salz wie oben. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt etwa 44% der Theorie. Eine zur Identifizierung ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab 13,40% N (0,0816 Substanz, 10,0 ccm N, 17°, 717 mm), während für $C_7H_{12}ON_2Cl_2$ 13,27% berechnet sind.

III. Methylolbenzamid und Basen.

N-diäthylbenzmethylamid.

Eine Lösung von äquimolekularen Mengen Diäthylamin (2,4 g) und Methylolbenzamid (5 g) in 15 g Alkohol wird mehrere Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt. Man dunstet sie dann ein, extrahiert das zurückbleibende Öl nach dem Festwerden mit verdünnter Essigsäure, wobei unverändertes Methylolbenzamid grösstenteils ungelöst bleibt. Nach dem Abfiltrieren sättigt man die Lösung mit festem K_2CO_3, wobei man grössere Erwärmung verhindert, und entzieht der alkalischen Flüssigkeit die Base durch 5—6maliges Ausschütteln mit Äther. Derselbe wird mit K_2CO_3 getrocknet

[1]) Vgl. Seite 86.

und das nach dem Verdunsten zurückbleibende Öl auf Eis gestellt, wodurch es bald erstarrt. Die Base kann aus Benzol unter Ligroïnzusatz umkristallisiert werden, infolge des niedrigen Schmelzpunktes muss man jedoch während der Abkühlung mit einem Glasstab die Gefässwand reiben, da die Base sonst als Öl ausfällt. Die Ausbeute beträgt etwa 50% der Theorie.

Die Base bildet farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 62—64°, die sehr ähnlich denen des Benzamids sind. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigäther, Aceton, schwer in Gasolin, löslich in Olivenöl.

0,1875 gaben 0,4780 CO_2 und 0,1496 H_2O.
0,2400 „ 29,1 ccm N (9,5°, 703 mm).

Für $C_{12}H_{18}N_2O$

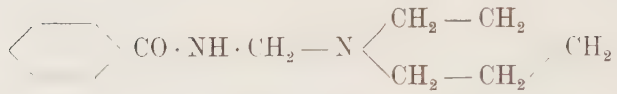
	Ber.	Gef.
C	69,90%	69,58%
H	8,73%	8,87%
N	13,59%	13,46%.

Das Pikrat fällt in gelben Nadeln aus, wenn man die konzentrierte Lösung der Base in Alkohol mit konzentrierter wässeriger Pikrinsäurelösung versetzt; es kristallisiert aus Sprit in Nadeln vom Schmelzpunkt 125°.

Das Chloroplatinat scheidet sich in kleinen fleischfarbenen Nadeln ab, wenn man die wässerige salzsaure Lösung der Base mit Platinchloridlösung versetzt. Aus Sprit erhält man es als Kristallpulver vom Schmelzpunkt 158°.

Die beschriebene Base lässt sich auch darstellen, wenn man 3 g Diäthylamin (1 Mol.) mit einer Lösung von 5 g Benzamid (1 Mol.) in warmem Holzgeist und 3,1 g 40%iger Formaldehydlösung (1 Mol.) übergiesst. Am andern Tage erwärmt man die Lösung noch drei Stunden unter Rückfluss und verfährt dann wie oben. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt hierbei etwa 55% der Theorie.

Piperidylmethylbenzamid.



3 g Methylolbenzamid (1 Mol.) werden in Holzgeist gelöst und nach Zugabe von 2,25 g Piperidin vier Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss erwärmt. Nach dem Abdunsten des Alkohols hinterbleibt ein bald erstarrendes Öl, welches, mit wenig Essigsäure behandelt, fast völlig in Lösung geht. Zur Entfernung von etwas Methylolbenzamid ätherт man erschöpfend aus, sättigt mit K_2CO_3 unter Kühlung und entzieht der Flüssigkeit die Base durch 5—6 maliges Ausschütteln mit Äther. Die trockene ätherische Lösung scheidet schon beim langsamen Verdunsten die Base in Kristallen ab. Aus Benzol unter Ligroïnzusatz kann man sie in gut ausgebildeten farblosen Prismen erhalten. Sie schmilzt bei 128—29° und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, etwas schwerer in Essigäther. Schwer löslich in Ligroïn.

Die Ausbeute an gereinigtem Produkt schwankt zwischen 50 und 60% der Theorie.

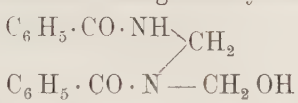
0,2822 gaben 0,7398 CO_2 und 0,2105 H_2O
0,2039 „ 23,7 ccm N (9,5°, 710 mm)
Für $C_{13}H_{18}N_2O$

	Ber.	Gef.
C	71,56%	71,49%
H	8,27%	8,29%
N	12,84%	13,01%

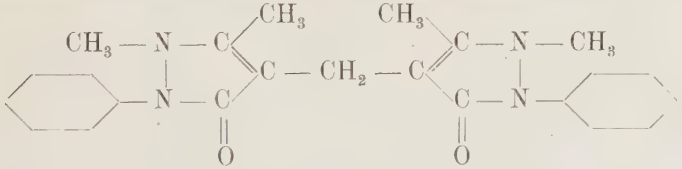
Dieselbe Base wird erhalten, wenn man äquimolekulare Mengen Benzamid (2,4 g), CH_2O (1,5 g der 40%igen Lösung) und Piperidin (1,7 g) in Holzgeistlösung ca. drei Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt, eindunstet und aus der essigsauren Lösung des restierenden Öls das überschüssige Benzamid mittels Äther entfernt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie oben, die Ausbeute ist die gleiche.

Versuche zur Darstellung eines Kondensationsproduktes von Methylolbenzamid und Antipyrin.

Trotz der auf mannigfachste Weise variierten Versuche, Antipyrin mit Methylolbenzamid in Reaktion zu bringen, gelang es mir nicht, das gewünschte Produkt zu erhalten. Weder durch Einwirkung von alkoholischer noch wässriger Salzsäure (wobei letztere in ziemlicher Menge Methylolmethylendibenzamid



vom Schmelzpunkt 183° lieferte)[1]) noch in alkalischer Lösung (Natronlauge bezw. K_2CO_3) vermochte die Kondensation vor sich zu gehen. Bei den Versuchen mit K_2CO_3 als Kondensationsmittel entzog das Antipyrin der Methylolverbindung Formaldehyd unter Bildung von Methylenbisantipyrin:



welches in grösseren Mengen isoliert wurde und durch seinen Schmelzpunkt (155—65° unter Aufschäumen und Kristallwasserverlust, 177° in trockenem Zustand) sowie durch sein Pikrat identifiziert werden konnte.

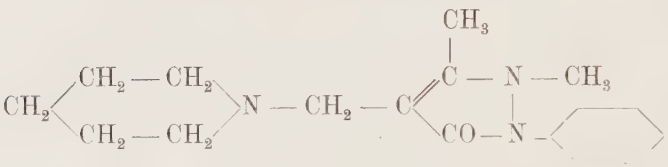
Fernere Versuche, das Kondensationsprodukt aus Methylolbenzamid und Antipyrin zu erhalten, z. B. mittels Triäthylamin, durch Schmelzen mit Chlorzink, durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure, und ähnliche führten zu keinem Erfolg.

Dagegen wirkte Antipyrin sehr leicht ein auf die Methylolverbindungen sekundärer Basen, bezw. auf ein Gemenge von CH_2O und der Base, z. B. Piperidin. Es wurde deshalb ein Kondensationsprodukt von Antipyrin, CH_2O und Piperidin dargestellt.

[1]) Vgl. S. 27.

Piperidylmethylenphenyldimethylpyrazolon.

(Piperidyl-C-methylantipyrin.)



13,3 g Antipyrin (1 Mol.) und etwas mehr als 1 Mol. Piperidin (6.0 g), dann Formaldehyd (5,3 g der 40%igen Lösung = 1 Mol.) werden zusammen in wenig Wasser gelöst und das Ganze vier Stunden unter Rückfluss erwärmt. Während dessen scheidet sich das Reaktionsprodukt als schwere gelbliche Ölschicht ab, die sich beim geringen Abkühlen sofort im darüberstehenden Wasser auflöst. Die Lösung wird nun auf dem Wasserbad konzentriert, der Rückstand bis zur Staubtrockne im Exsikkator aufbewahrt, gepulvert, in wasserfreiem Äther gelöst, trocknes H Cl-gas unter Kühlung eingeleitet und das ausfallende schneeweisse Chlorhydrat, welches an der Luft schnell zerfliesst, rasch abgesaugt; es wird dann in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit K_2CO_3 gesättigt und erschöpfend ausgeäthert. Der mit K_2CO_3 getrocknete Äther wird abdestilliert, und die Base aus Essigäther und etwas Gasolin einmal umkristallisiert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Die Verbindung bildet farblose rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 104—5°. In kaltem Wasser ist die Base leicht löslich, auffallenderweise sehr schwer in heissem, so dass sie sich beim Erwärmen der wässrigen Lösung sofort fast völlig als Öl abscheidet, das jedoch bei geringer Abkühlung augenblicklich wieder verschwindet. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, etwas schwerer in Essigäther, schwer löslich in kaltem Gasolin.

0,1825 gaben 0,4784 CO_2 und 0,1327 H_2O

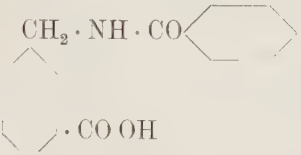
0,2051 „ 27,8 ccm N (19°, 720 mm.)

Für $C_{17}H_{23}N_3O$

	Ber.	Gef.
C	71,58%	71,49%
H	8,07%	8,07%
N	14,74%	14,75%

IV. Methylolbenzamid und Benzoësäure.

N-benzoylbenzylamin-m-carbonsäure.



5 g Benzoësäure werden in 25 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 5 g Methylolbenzamid fein gepulvert in kleinen Portionen unter Kühlung eingetragen und bis zur vollständigen Lösung verrührt. Nach vier Tagen giesst man die Lösung auf Eis, saugt die ausgefallene Masse ab und nimmt mit Sodalösung auf. Vom ungelösten Methylolbenzamid filtriert man ab, säuert mit Salzsäure an und saugt nach mehrstündigem Stehen das Gemenge von Benzoësäure und Reaktionsprodukt ab. Erstere wird nun durch mehrmaliges Extrahieren mit Äther entfernt, in welchem letzteres fast unlöslich ist. Man kristallisiert die neue Säure mehrmals aus verdünntem Alkohol um. Die Ausbeuten konnten in keinem Falle über 8% der Theorie gesteigert werden, trotzdem ich in der Wahl der Kondensationsmittel abwechselte, indem ich z. B. das Reaktionsgemisch auf 40° erwärmte oder dasselbe wochenlang stehen liess. Anwendung von rauchender Schwefelsäure, alkoholischer Salzsäure ergab keine besseren Ausbeuten, ebenso Schmelzen der Komponenten mit Chlorzink.

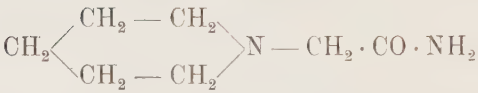
Die Säure ist löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und in Äther. Sie bildet kleine Wärzchen (aus Alkohol) und schmilzt bei 186°.

0,2252 gaben 0,5827 CO_2 und 0,1042 H_2O.
0,2109 „ 10,1 ccm N (16°, 722 mm).
Für $C_{15}H_{13}O_3N$

	Ber.	Gef.
C	70,58 %	70,57 %
H	5,09 %	5,14 %
N	5,49 %	5,30 %.

V. Säureamide.

Piperidylacetamid.



Da es mir nicht gelungen war, Monochloracetamid $Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ mit Methylolbenzamid zu kondensieren und aus dem zu erhaltenden Produkt durch Umsetzung mit Diäthylamin oder Piperidin zu Derivaten des Diäthylglycinamids wie $[(C_2H_5)_2 = N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5]$ zu gelangen, stellte ich Piperidylacetamid dar, in der Hoffnung, dieses mit Methylolbenzamid kondensieren zu können.

2,5 g Chloracetamid (1 Mol.) werden, fein gepulvert, nach und nach mit 4,5 g Piperidin (2 Mol.) übergossen. Die Masse muss unter Feuchtigkeitsabschluss gut gekühlt werden, da sie sich stark von selbst erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion, während deren man gut umschüttelt, lässt man noch einen Tag stehen, zerkleinert und verreibt dann das feste Produkt, bestehend aus Piperidylacetamid und salzsaurem Piperidin, und isoliert die Base durch mehrstündiges Ausziehen mit warmem Äther im Extraktionsapparat. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Base wird, da sie meist schwach chlorhaltig ist, in wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen, die saure Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, unter Kühlung mit K_2CO_3 gesättigt und wiederum 5—6 mal ausgeäthert. Beim Einengen dieser ätherischen Lösung kristal-

lisiert die Base in langen, farblosen Nadeln aus, die, nochmals aus Äther umkristallisiert, bei 111° schmelzen. Die Ausbeute ist etwa 73% der Theorie.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und den übrigen organischen Lösungsmitteln, schwerer in Äther, schwer löslich in Gasolin.

Im Röhrchen destilliert sie nach dem Schmelzen unzersetzt.

0,1676 gaben 0,3659 CO_2 und 0,1493 H_2O.
0,2200 „ 37,9 ccm N (8°,714 mm).

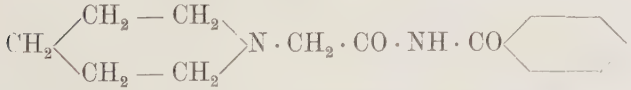
Für $C_7H_{14}ON_2$

	Ber.	Gef.
C	59,16%	59,53%
H	9,86%	9,90%
N	19,72%	19,53%.

Das Pikrat entsteht aus der konzentrierten wässerigen Lösung der Base mit Pikrinsäurelösung und bildet, aus Wasser umkristallisiert, lange, dunkelgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 168°.

Piperidylacetamid mit Methylolbenzamid zu kondensieren gelang mir nicht. Es wurde dies in konzentriert schwefelsaurer Lösung, sowie in wässeriger mit kohlensaurem Kali versucht.

N-benzoylpiperidylacetamid.



Eine Benzoylierung des Piperidylacetamids erreichte ich weder durch Anwendung von Benzoylchlorid und Natronlauge, noch durch Benzoylchlorid und Pyridin, noch durch Erwärmen mit Benzoylchlorid im Wasserbad. Erst Schmelzen mit Benzoësäureanhydrid führte zum Ziele, wenn auch mit mässiger Ausbeute.

1,4 g Piperidylacetamid (1 Mol.) werden mit 2,8 g Benzoësäureanhydrid (1 Mol. = 2,3 g) 3—4 Stunden unter Feuchtig-

keitsausschluss im Wasserbad erwärmt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mehrmals mit Sodalösung zur Entfernung der Benzoësäure behandelt; in der alkalischen Lösung finden sich stets reichliche Mengen unveränderten Piperidylacetamids. Die schwer in Wasser lösliche neue, ölige Base wird mit Wasser verrieben und in Äther aufgenommen. Beim Einengen kristallisiert sie in weissen Nadeln, die aus Äther nochmals umkristallisiert werden.

Die Schmelze von Piperidylacetamid und Benzoësäureanhydrid zersetzt sich, auf ca. 115—120° erhitzt, unter Schwarzfärbung und Blasenwerfen.

Die Benzoylverbindung ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigäther und Benzol, schwerer in Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 121—122° (Sinterung bei 110°).

0,1385 gaben 14,8 ccm N (18,5°, 720 mm).

Für $C_{14}H_{18}O_2N_2$

	Ber.	Gef.
N	11,38 %	11,65 %.

In verdünnter Salzsäure gelöst und über Schwefelsäure und Kali gestellt, liefert die Base ein langsam fest werdendes Chlorhydrat, das bei Wasserausschluss in kleinen Mengen aus Essigäther umkristallisiert werden kann. Man erhält so farblose, harte Täfelchen vom Schmelzpunkt 204°. Grössere Mengen ergaben beim Reinigen stets ein nicht kristallisierendes Öl.

Das Pikrat erhält man beim Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit ätherischer Pikrinsäure als Öl, das beim Reiben fest wird und aus Alkohol (oder aus viel Wasser) in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 217° (u. Z.) kristallisiert.

Formylbenzamid.

(Benzoylformamid, Benzoylamidoformaldehyd.)

$CO \cdot NH \cdot CHO$

Zu einer Lösung[1]) von 30 g Kaliumbichromat in 25 g konzentrierter Schwefelsäure und 150 g Wasser, die auf 30° erwärmt ist (da unter dieser Temperatur Salze auskristallisieren), gibt man unter gutem Umschütteln innerhalb 15 Minuten 45 g feingepulvertes Methylolbenzamid in kleinen Portionen, wobei die Temperatur spontan steigt. Man hält sie (unter Kühlung mit Wasser) auf 45°. Alsbald schmilzt die Methylolverbindung, worauf sich eine dunkelbraune Chromverbindung in fester Form abscheidet, die sich nach kurzer Zeit wieder zersetzt. Nach 20 Minuten zieht man zweimal mit Äther aus (Äther A) und gibt noch die nämliche Menge Oxydationsgemisch, das auf 30° erwärmt ist, zu, so dass man jetzt etwa die $2^1/_2$fache Menge des zur Oxydation von zwei Atomen Wasserstoff nötigen Sauerstoffs angewendet hat. Man hält wieder eine Viertelstunde auf 45°, lässt ebensolange stehen, ätherт 2—3 mal aus (Äther B) und lässt über Nacht stehen. — Steigt die Temperatur zu hoch oder sorgt man nicht für Entfernung des gebildeten Formylbenzamids durch Ausschütteln mit Äther, so wird dieses weiter oxydiert und zersetzt sich unter Gasentwicklung (CO_2) wahrscheinlich in folgender Weise:

1. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CHO + O = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot COOH$
(Benzoylcarbaminsäure?)

2. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot COOH = CO_2 + C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$.

Es traten auch stets gewisse Mengen Benzamid als Nebenprodukt auf.

Nach dem Stehen des Oxydationsgemisches über Nacht äthert man nochmals aus (Äther C), vereinigt die drei Ätherlösungen, die meist bräunlich bis grünlich gefärbt erscheinen, schüttelt sie mit ganz wenig Sodalösung durch, bis sie entfärbt sind und wäscht mit Wasser nach. Nach dem Abdunsten des Äthers kristallisiert man das Rohprodukt mehrmals aus 60%igem Alkohol um, wobei sich das Formylbenzamid in weissen, feinen oder prismatischen, langen Nadeln

[1]) Beckmann, Ann. 250. 325 (1889).

abscheidet. [Beimengung von Benzamid kann man fast immer schon mit blossem Auge an der Kristallform erkennen.[1])]

Die Ausbeute an reinem Produkt wechselt zwischen 65 und 77 % der Theorie.

Das Formylbenzamid ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem; ausserdem löst es sich in verdünnter Essigsäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 120°, wenn man die Substanz aus verdünntem Alkohol umkristallisiert hat. Aus Benzol kristallisiert sie in Nädelchen vom Schmelzpunkt 84°, mit einem Molekül Kristallbenzol.

0,1623 gaben 0,3838 CO_2 und 0,0721 H_2O.
0,1928 „ 16,8 ccm N (18°, 715 mm).

Für $C_8H_7O_2N$

	Ber.	Gef.
C	64,43 %	64,49 %
H	4,70 %	4,94 %
N	9,40 %	9,45 %.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Formylbenzamid. s-Formylphenylhydrazin.

$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$.

Äquimolekulare Mengen Phenylhydrazin und Formylbenzamid wurden in absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad mehrere Stunden erwärmt. Beim Erkalten schieden sich in reichlicher Menge gelbe, rhombische Tafeln ab, die aus Gasolin oder Benzol in fast farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 146° kristallisierten und durch eine Mischprobe mit s-Formylphenylhydrazin, das nach Brunner[2]) durch Einwirkung von Ameisensäure auf Phenylhydrazin dargestellt wurde, sich identifizieren liessen. Der Schmelzpunkt wurde hierbei nicht verändert.

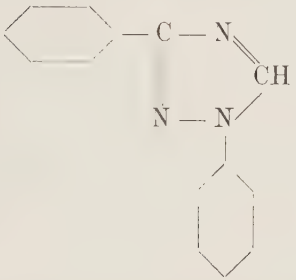
[1]) In diesem Fall kristallisiert man nochmals um.
[2]) Mon. 18. 528 (1897).

0,1058 gaben 20,0 ccm N (22°, 722 mm).

Für $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$

	Ber.	Gef.
N	20,59 %	20,32 %.

2,5-Diphenyltriazol.



Äquimolekulare Mengen Formylbenzamid (1 g) und Phenylhydrazin (0,75 g) wurden nacheinander in 30 %iger Essigsäure gelöst und auf dem Wasserbad erwärmt. Schon nach fünf Minuten schied sich ein gelbrotes Öl aus, dessen Bildung durch kurzes weiteres Erwärmen noch vermehrt wurde. Nach dem Verdünnen mit der dreifachen Menge Wassers saugt man das hierbei festwerdende gelbe Reaktionsprodukt ab, trocknet es auf Ton und entfärbt seine benzolische Lösung mit Tierkohle. Nach dem Verdunsten des Benzols kristallisiert man aus 40%igem Alkohol um und erhält so feine farblose Nadeln, die bei 96—97° schmelzen.

0,1570 gaben 0,4372 CO_2 und 0,0725 H_2O.

0,1438 „ 25,3 ccm N (18°, 717 mm).

Für $C_{14}H_{11}N_3$

	Ber.	Gef.
C	76,02 %	75,94 %
H	4,97 %	5,13 %
N	19,01 %	19,14 %
	100,00 %	100,21 %.

Das Diphenyltriazol ist sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol, ziemlich leicht in Ligroïn, sehr schwer löslich in Wasser. Mit Wasserdampf ist es nicht oder nur äusserst schwer flüchtig. In Röhrchen destilliert es, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, fast unzersetzt.

Die gesättigte wässerige Lösung der Base verändert die Farbe von Curcuma- und rotem Lackmuspapier nicht und reduziert Fehling'sche Lösung erst beim längeren Kochen in ganz geringer Menge.

Das Diphenyltriazol hat basische Eigenschaften. In konzentrierter Salzsäure gelöst, fällt es auf Wasserzusatz nicht wieder aus. Diese Lösung im Exsikkator neben Kali verdunstet, liefert ein salzsaures Salz, das aus Essigäther in Nädelchen kristallisiert und bei 180° unter Zersetzung schmilzt. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

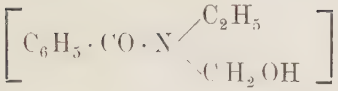
Das Pikrat fällt sofort kristallinisch aus, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit wässeriger Pikrinsäure versetzt. Aus Alkohol mehrmals umkristallisiert, bildet es abgeschrägte, rhombische Tafeln, die bei 148° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

Das Platinchloriddoppelsalz bildet sich, wenn man die Lösung der Base in Salzsäure mit Platinchlorid versetzt und die klare Lösung im Exsikkator verdunstet. Es bildet, aus Alkohol umkristallisiert, dunkelgelbe Tafeln von Briefcouvertform, die sich bei 218° stürmisch zersetzen.

|Eine vergleichende Tabelle der Eigenschaften des 2,5-Diphenyltriazols mit denen der 1,5-Verbindung befindet sich auf Seite 57—58.|

Versuche zur Kondensation von N-Monoäthylbenzamid mit Formaldehyd.

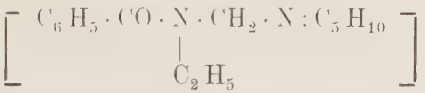
Diese Versuche wurden angestellt zur Entscheidung der Frage, ob sich Äthylbenzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ gegen CH_2O in ähnlicher Weise wie Benzamid oder Phtalimid verhalte, also eine Methylolverbindung:



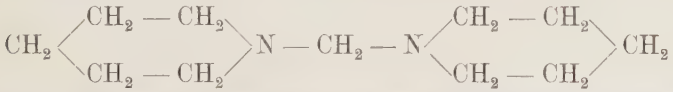
liefere.

Diese Frage muss jedoch verneint werden. Das Äthylbenzamid reagierte nicht mit überschüssiger CH_2O-Lösung und etwas K_2CO_3, addierte Formaldehyd (K_2CO_3 wurde nicht zugesetzt) auch nicht unter Druck bei 100—130°. Auch Versuche mit verdünnter Schwefelsäure als Kondensationsmittel hatten keinen Erfolg. Es wurde stets die angewandte Menge Äthylbenzamid zurückgewonnen.

Ich suchte deshalb Aethylbenzamid mit Methylolpiperidin, bezw. Piperidin und Formaldehyd zu kondensieren, in der Erwartung, dass die Piperidinverbindung:



grössere Beständigkeit besitzen würde. Dies war jedoch nicht der Fall. Dagegen erhielt ich beim Kochen von Äthylbenzamid, Formaldehydlösung und Piperidin in Amylalkohol ein basisches Öl, welches beim Versetzen mit wässeriger Pikrinsäurelösung ein schönes Pikrat des Methylenbispiperidins:



lieferte. Da das Salz bisher nicht beschrieben ist, mögen seine Eigenschaften hier Erwähnung finden. Die gelbe, oben erhaltene Lösung des Pikrats, welche etwas überschüssige Pikrinsäure enthält, wurde auf dem Wasserbad auf ein Drittel ihres Volumens konzentriert, worauf sich beim langsamen Erkalten 2 cm lange, orangegelbe, derbe Spiesse des Pikrats abschieden, die federartige Struktur zeigten. Das Salz wurde aus Wasser umkristallisiert und schmolz bei 152° u. Z. Es enthielt ein Molekül Kristallwasser.

I. 0,2003 gaben 0,3086 CO_2 und 0,0791 H_2O.
II. 0,2476 „ 0,3838 CO_2 „ 0,1001 H_2O.

Für $C_{23}H_{28}N_8O_{14} + H_2O$

(1 Mol. Base mit 2 Mol. Pikrinsäure)

	Ber.	Gef.	
C	41,95%	I. 42,02%	II. 42,27%
H	4,56%	4,39%	4,49%.

Zum Vergleiche stellte ich nach Ehrenberg[1]) Methylenbispiperidin aus Piperidin und Trioxymethylen dar und gewann aus demselben ein Pikrat, das in Schmelzpunkt und Habitus dem eben beschriebenen vollständig glich. Auch eine Mischprobe beider ergab den Schmelzpunkt 152°.

[1]) J. pr. Ch. 36. 126 (1887).

Curriculum vitae.

Bruno Szelinski, am 16. Februar 1880 zu München als Sohn des Versicherungsdirektors Paul Szelinski geboren, beheimatet zu München, prot. Konfession, oblag den humanistischen Studien am Kgl. Maximiliansgymnasium zu München und legte die Maturitätsprüfung im Jahre 1900 am Kgl. Gymnasium in Kempten ab. Im nämlichen Jahre bezog er die Universität München als Kandidat der Rechte, im Sommersemester 1901 die Universität Heidelberg als Studierender der Chemie, um im Herbst desselben Jahres wieder an die Universität München zurückzukehren. Hier unterzog er sich am 24. Juli 1902 der chemischen Verbandsprüfung und begann mit dem Sommersemester 1903 die experimentellen Vorarbeiten zu vorstehender Dissertation.